

Beiträge zur Chemie
der
Silicium - Chalkogenverbindungen
Trifluormethylsulfenylsilane
und
Trifluormethylselenylsilane

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Manfred Vongehr
aus Derschlag

Bochum 1978

Beiträge zur Chemie
der
Silicium - Chalkogenverbindungen
Trifluormethylsulfenylsilane
und
Trifluormethylselenylsilane

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Manfred Vongehr
aus Derschlag

Bochum 1978



Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Prof. Dr. H. Specker

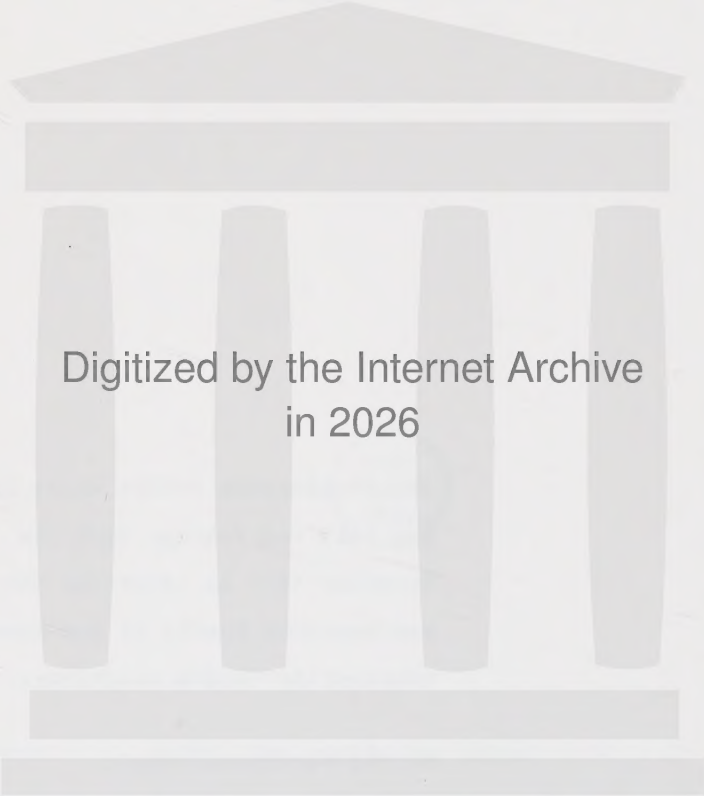
Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in
der Zeit von Februar 1976 bis
November 1977 am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie II der Ruhr-
Universität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas

danke ich sehr herzlich für seine
wertvollen Anregungen und die
ständige Unterstützung meiner
Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0033

INHALTSVERZEICHNIS

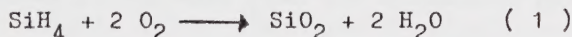
A. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
B. Versuchsergebnisse und Folgerungen.	
I. Grundlegende Betrachtungen	
a. Darstellung von Si-Chalkogenverbindungen	
1. Si-S Verbindungen.....	6
2. Si-Se Verbindungen.	8
b. Darstellung von $\text{CF}_3\text{S-}$ bzw. $\text{CF}_3\text{Se-}$ Verbin-	
dungen.....	9
II. Ausgangsverbindungen	
a. Jodsilane.....	12
b. Quecksilberverbindungen.....	14
III. Versuche zur Darstellung der Trifluormer-	
thylsulfenyl-(selenyl) -silane	
a. Monosubstituierte Silane.....	16
b. Disubstituierte Silane.....	19
c. Trisubstituierte Silane.....	25
d. Tetrasubstituierte Silane.....	29
e. Hexasubstituierte Disilane.....	34
IV. Die Zersetzungsreaktion der Verbindungen	
a. Die gezielte katalytische Zersetzung der	
disubstituierten Silane.....	35
b. Der Mechanismus der Zersetzungsreaktion....	36
V. Spektroskopischer Teil	
a. NMR - Spektren	
1. Chemische Verschiebungen im ^{19}F -Spektrum..	42

2. Chemische Verschiebungen im ^1H -Spektrum...	43
3. Chemische Verschiebungen im ^{29}Si -Spektrum.	44
4. Kopplungskonstanten ^{29}Si - ^1H	48
5. Kopplungskonstanten ^{19}F - ^1H	50
6. Kopplungskonstanten ^{29}Si - ^{19}F	51
b. Infrarotschwingungsspektren.....	53
1. Moleküle der Symmetrie C_{3v}	
α . Monosubstituierte Silane.....	53
β . Trisubstituierte Silane.....	58
2. Moleküle der Symmetrie C_{2v}	61
3. Moleküle der Symmetrie T_d	65
c. Massenspektren.....	67
C. Experimenteller Teil	
I. Analysenmethoden.....	68
II. Ausgangsverbindungen	73
III. Beschreibung der Versuche.....	82
D. Zusammenfassung.....	97
E. Literaturverzeichnis.....	100

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Obwohl Wöhler schon im Jahre 1857 den Grundkörper der Siliciumwasserstoffe, das Monosilan SiH_4 , entdeckte¹⁾ und auch in der Folgezeit einige weitere Silane besonders von Friedel²⁾ und Ruff³⁾ synthetisiert wurden, so wird man doch Alfred Stock als den Vater der Silanchemie bezeichnen. Denn er war es, der ab 1914⁴⁾ durch Einführung von geeigneten Vakuumapparaturen erst eine genaue Untersuchung dieser Stoffklasse ermöglichte.

Viele Silane sind nämlich an der Luft unbeständig und zerfallen explosionsartig nach⁵⁾⁶⁾

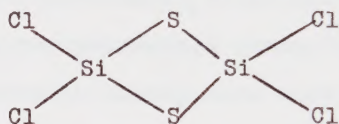


Außerdem reagieren sie mit Wasser, wobei Wasserstoff und Derivate der Kieselsäure entstehen.

In den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts wurden dann durch Hydrolyse von Organosiliciumchloriden $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$ hochpolymere organisch substituierte Silicium-Sauerstoffverbindungen hergestellt, die bald als Silikone große wirtschaftliche Bedeutung erlangten.⁷⁾

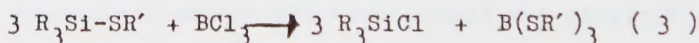
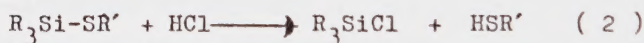
Denn diese thermisch und chemisch sehr stabilen und inertesten Stoffe finden in Form von Ölen, Pasten und Harzen als Dichtungs- und Schmiermittel vielfache Verwendung.

Die Verbindungen des Siliciums mit den anderen Homologen des Sauerstoffs, Schwefel, Selen und Tellur wurden in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts unter anderem von der Arbeitsgruppe um H. J. Emeléus untersucht.⁸⁾ Einige Verbindungen, wie zum Beispiel das Tetrachlorcyclo-disilthian,



sind aber schon sehr viel früher entdeckt worden.⁹⁾

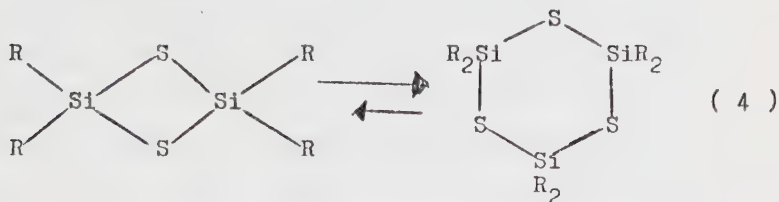
Im Gegensatz zu den Silikonen reagieren sie mit nucleophilen Substanzen wie HCl aber auch mit elektrophilen Substanzen wie BCl₃ sehr heftig gemäß¹⁰⁾:



Außerdem wird die Bindungsenergie der Si-X Bindung (X = S, Se, Te) und damit die thermische Stabilität der Verbindungen mit steigendem Atomgewicht von X geringer. Daher sind zwar viele Silicium-Schwefel -¹¹⁾¹²⁾¹³⁾, wenige Silicium-Selen -¹⁴⁾ und nur sehr wenige Silicium-Tellurverbindungen bekannt.¹⁵⁾

Insbesondere bei den cyclischen Silthianen und Silazanen treten interessante Oligomerisierungs-

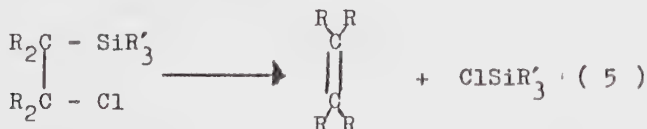
reaktionen folgender Art auf¹⁶⁾¹⁷⁾.



Unter bestimmten Bedingungen wird aber auch die Bildung von hochpolymeren Kettenmolekülen beobachtet¹⁸⁾.

In neuerer Zeit wurde die Stereochemie der obigen Umlagerung (4) untersucht¹⁹⁾.

Schon im Jahre 1946 fanden Sommer et al., daß bei der Umsetzung von β -Chloralkylsilanen mit Grignard-Reagenzien die Si-C Bindung gespalten wird²⁰⁾. Sie konnten weiterhin zeigen, daß hierbei eine β -Eliminierung der allgemeinen Gleichung



auftritt²¹⁾.

Eine formal analoge Eliminierungsreaktion beobachtete Downs, als er 1960 erstmals das Trifluormethylsilylsulfid CF_3SSiH_3 herstellte²²⁾. Diese Verbindung zersetzt sich nämlich langsam bei Raumtemperatur nach



in Thiocarbonyldifluorid und Fluorsilan.

Die kurze Zeit später synthetisierte entsprechende Selenverbindung, das Trifluormethylsilylselan $\text{CF}_3\text{SeSiH}_3$, zeigt nach der Literatur²³⁾ diese Reaktion ebenso wenig wie die methylierte Verbindung, das $\text{CF}_3\text{SeSi}(\text{CH}_3)_3$ ⁶²⁾. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, höher substituierte Silane des Typus $\text{H}_{4-n}\text{SiX}_n$ mit $n = 2, 3, 4$ und $\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3$ herzustellen und ihre chemischen und physikalischen Daten zu ermitteln. Hieraus könnten dann vielleicht Rückschlüsse auf den bisher noch unbekannten^{25a)} Mechanismus der obigen Umlagerung (6) gezogen werden.

Da am hiesigen Lehrstuhl die Möglichkeit besteht, ²⁹Si-Kernresonanzspektren aufzunehmen, sollte der Einfluß der CF_3X - Gruppen ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) auf die chemische Verschiebung des Zentralatoms Silicium untersucht werden. Mit diesen Daten sollte versucht werden, zu einer Abschätzung der Elektronegativität der CF_3X Gruppe zu gelangen.

Da A. Haas und K. Schlosser vor kurzem fanden²⁴⁾, daß Hexakis(trifluormethylsulfenyl)äthan schon bei 30°C merklich in Tris(trifluormethylsulfenyl)methylradikale gemäß



dissoziiert, erschien es von Interesse, das entsprechende Hexakis(trifluormethylsulfenyl)disilan herzustellen.

Mit Hilfe von Elektronenspinresonanzspektren sollte dann eine vielleicht vorliegende Dissoziation nach Gleichung (7) nachgewiesen und untersucht werden können.

B. Versuchsergebnisse und Folgerungen

I. Grundlegende Betrachtungen

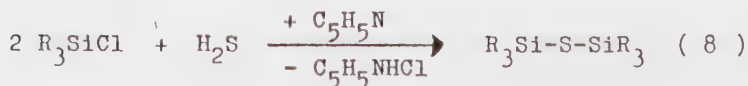
a. Darstellung von Silicium-Chalkogenverbindungen

1! Silicium-Schwefelverbindungen

Im allgemeinen gibt es vier verschiedene Methoden, um Silicium-Schwefelverbindungen herzustellen²⁵⁾.

- aa) Umsetzung von Chlorsilanen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin oder anderen tertiären Aminen
- bb) Umsetzung von Chlorsilanen mit wasserfreien Alkali - oder Bleisulfiden
- cc) Umsetzung von Siliciumstickstoffverbindungen (Silazanen) mit Schwefelwasserstoff
- dd) Umsetzung von Siliciumjodiden mit Quecksilber - oder Silbersulfiden

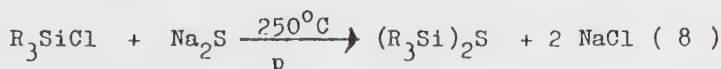
Zu aa) Diese Methode wird sehr häufig in der Chemie organisch substituierter Silicium-Schwefelverbindungen angewandt²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾.



Sobald aber wasserstoffsubstituierte Chlorsilane eingesetzt werden, versagt sie, da diese Silane sehr sta-

bile Komplexverbindungen mit dem tertiären Amin bilden²⁹⁾³⁰⁾. Diese Komplexe reagieren nicht mehr mit Schwefelwasserstoff³¹⁾. Daher ist diese Methode nicht zur Darstellung von wasserstoffs substituierten Silicium - Schwefelverbindungen geeignet.

Zu bb) Chlorsilane reagieren mit wasserfreien Alkalisulfiden nur bei erhöhter Temperatur und Druck³²⁾ nach



Da angenommen werden mußte, daß die gesuchten Verbindungen thermisch nicht sehr stabil sein würden, schien diese Art der Darstellung ebenfalls ungeeignet.

In neuester Zeit (1977) sind auch Reaktionen zwischen Chlorsilanen und Lithium- bzw. Bleisulfonaten beschrieben worden⁵⁸⁾. Dieser Reaktionstyp war bis dahin unbekannt und konnte daher in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden.

Zu cc) Die Umwandlung von Silicium-Stickstoffverbindungen mit Schwefelwasserstoff in Silicium-Schwefelverbindungen und Amine läuft zwar mit guten Ausbeuten nach Gleichung (10) ab³³⁾,



ist aber auch nur bei organisch substituierten Silazanen anwendbar. Befindet sich nämlich Wasserstoff am Silicium, so erfolgen leicht Umlagerungen³⁴⁾¹²⁶⁾. Daher führt auch diese Methode nicht zum Ziel.

Zu dd) Aus Jodsilanen und Silber - oder Quecksilber-sulfiden erhält man unter milden Bedingungen Silicium - Schwefelverbindungen⁸⁾³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾ nach



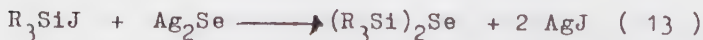
Da hierbei Wasserstoff als Substituent am Silicium nicht stört und in einem inerten Lösungsmittel wie zum Beispiel Benzol bei Raumtemperatur gearbeitet wird, schien diese Reaktion gut geeignet, da auch das benötigte Quecksilbersalz mit dem Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber zur Verfügung stand.

2. Silicium-Selenverbindungen

Es sind bis heute nur zwei Methoden beschrieben worden, nach denen man Silicium-Selenverbindungen herstellen kann. Entweder läßt man organisch substituierte Chlorsilane mit Natriumselenid in einem inerten Lösungsmittel reagieren³⁸⁾³⁹⁾



oder man setzt Jodsilane mit Silberseleniden um⁸⁾.



Dies geschieht entweder im Vakuum oder in einem in-

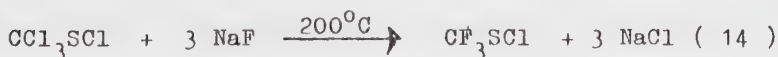
erten Lösungsmittel. Wie bei der Schwefelverbindung wurde dieser Methode der Vorzug gegeben.

b. Darstellung von Trifluormethylsulfenyl -und selenylverbindungen

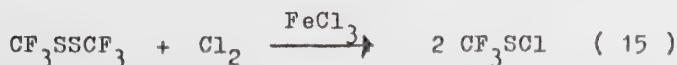
Die Chemie der Perfluorhalogenorganosulfenylverbindungen ist in den letzten zwanzig Jahren intensiv untersucht worden. Diese wird erschöpfend in der angegebenen Literatur^{40a-d)} beschrieben. Es gibt eine Fülle von Möglichkeiten, solche Verbindungen herzustellen. Die Darstellung speziell von Trifluormethylsulfenylverbindungen gelingt häufig durch Umsetzung des Sulfensäurechlorids CF_3SOCl ⁴¹⁾⁴²⁾.

Die Herstellung des Trifluormethylsulfenylchlorids im Labor erfolgt nach Tullock und Coffmann⁴³⁾⁴⁴⁾.

Dabei wird Perchlormethylmercaptan, welches schon über 100 Jahre bekannt ist⁴⁵⁾, in einem hochsiedenden, aprotischen und polaren Lösungsmittel wie Tetramethylensulfolan mit Natriumfluorid fluoriert.



Die Ausbeute beträgt 40%. Das außerdem mit 30% anfallende Disulfan CF_3SSCF_3 kann mit Chlor über aktivem Eisen (III)chlorid zum Sulfensäurechlorid gespalten werden⁴⁶⁾.



Damit steigt die Gesamtausbeute auf 70%. Ähnliche Ausbeuten erhält man nach einem patentierten Verfahren⁴⁷⁾ bei der Gasphasenfluorierung mit Fluorwasserstoff an einem Chrom-oxid-fluorid Katalysator bei 180°C. Umsetzungen mit Trifluormethylsulfenylchlorid erfolgen entweder mit Silbersalzen⁴⁸⁾⁴⁹⁾ unter Bildung von Silberchlorid Gl. (16) oder unter Abspaltung von Chlorwasserstoff⁵⁰⁾⁵¹⁾, welcher von einem zugesetzten tertiären Amin abgefangen wird (Gl. (17)).



Beide Methoden sind jedoch zur Darstellung der gewünschten Silane nicht geeignet, da einmal ein Chlorwasserstoffakzeptor in Form eines tertiären Amins zugesetzt werden müßte, welches wie erwähnt mit Siliciumwasserstoffen sehr stabile Komplexe bildet²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾.

Andererseits sind bisher noch keine ternären Silber-Silicium - Wasserstoffverbindungen bekannt geworden. Möglich wäre vielleicht die Umsetzung von CF_3SCl mit Silylkalium KSiH_3 nach,



doch erscheint es fraglich, ob nicht auch die Tri-

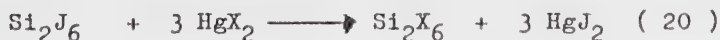
fluormethylgruppe von dem sehr reaktionsfähigen Silylkalium⁵²⁾⁵³⁾ angegriffen würde.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für Trifluormethylselenylverbindungen.

Als weitere Ausgangssubstanzen stehen die beiden Quecksilbersalze, das Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber und das Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber, zur Verfügung. Da wie oben erwähnt Siliciumjodide gut und unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, inerte Lösungsmittel) mit Quecksilbersulfiden oder -seleniden reagieren⁶³⁾, schien dies der geeignete Weg zu sein, um die gesuchten Verbindungen zu erhalten. Daher wurden die folgenden Reaktionen durchgeführt:



mit $n = 1, 2, 3, 4$ und $\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3$
oder

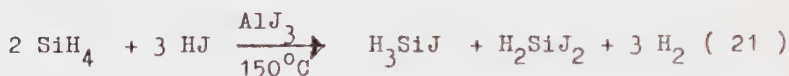


mit $\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3$

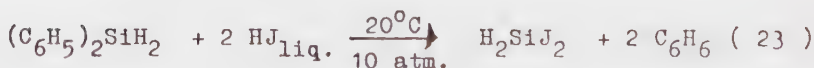
II. Ausgangsverbindungen

a. Jodsilane

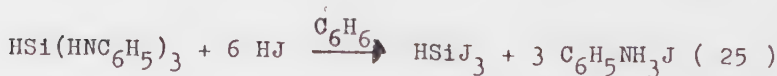
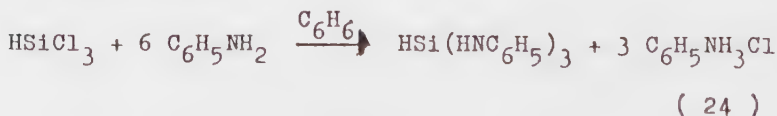
Jodsilan H_3SiJ und Dijodsilan H_2SiJ_2 wurden erstmals 1941 von Emeléus⁵⁴⁾ aus Monosilan und Jodwasserstoff hergestellt :



Man erhält aber bessere Ausbeuten und vor allem leicht zu trennende Gemische, wenn man Phenylsilan⁵⁵⁾ bzw. Diphenylsilan⁵⁶⁾ mit flüssigem Jodwasserstoff umsetzt, nach

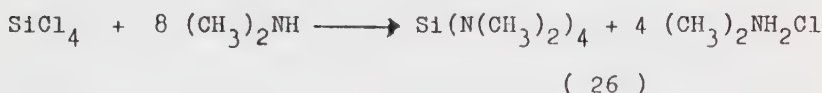


Trijodsilan HSiJ_3 , auch Silicojodoform genannt, wurde schon im Jahre 1908 von O. Ruff³⁾ durch folgende Umsetzungen hergestellt:



Diese Synthese läuft mit 50% Ausbeute ab.

Siliciumtetrajodid SiJ_4 kann aus den Elementen bei 450°C hergestellt werden. Dabei ist aber die Reinigung vom anhaftenden Jod recht langwierig⁵⁷⁾. Deshalb ist die folgende Reaktion vorzuziehen:



Hierbei entsteht das Siliciumtetrajodid in guter Ausbeute und frei von Jod, sodaß es leicht durch Sublimation gereinigt werden kann.

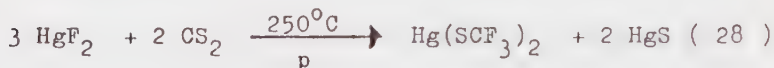
Das Hexajoddisilan ist nur schwer zu erhalten. Siliciumtetrajodid wird mit elementarem Silber in einer Glasbombe bei 240°C umgesetzt⁵⁷⁾:



Die Ausbeuten sind aber gering und hängen wohl sehr von der Beschaffenheit des Silbers ab.

b. Quecksilberverbindungen

Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$ wurde erstmals von Haszeldine und Kidd⁵⁹⁾ im Jahre 1953 aus Bis(trifluormethyl)disulfan und Quecksilber unter Bestrahlung mit ultravioletem Licht gewonnen. Die Umsetzung von Quecksilberfluorid HgF_2 mit Thiocarbo-nyldifluorid $\text{S}=\text{CF}_2$ ⁷⁵⁾ wurde ebenfalls nicht angewendet, da HgF_2 auch mit CS_2 nach



das gewünschte Produkt liefert⁶⁰⁾⁶¹⁾.

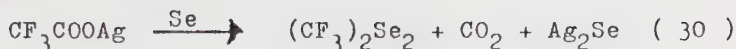
Für das Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber gibt es nur einen Syntheseweg. Zunächst wird aus Silbertrifluoracetat und Selen in einer Glasbombe Bis(trifluormethyl)diselan hergestellt, welches dann mit Quecksilber zum Produkt reagiert.

Die Darstellung des Bis(trifluormethyl)diselans gelang erstmals Emeléus und Haszeldine⁶⁴⁾ 1953 aus Trifluorjodmethan und Selen bei 280°C .



1958 fanden Yarovenko und Mitarbeiter⁶⁵⁾, daß ein Gemisch aus Silbertrifluoracetat und Selen beim Erhitzen ebenfalls das Bis(trifluormethyl)diselan bildet

nach:



Emeléus konnte später⁶⁶⁾ durch genauere Untersuchungen zeigen, daß hierbei auch das Monoselan entsteht. Die Umsetzung des Diselans mit elementarem Quecksilber ist für viele Perfluororganodiselane bekannt⁶⁷⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾,



und man erhält im allgemeinen gute Ausbeuten.

III. Versuche zur Darstellung der Trifluormethylsulfenyl - (selenyl) - silane

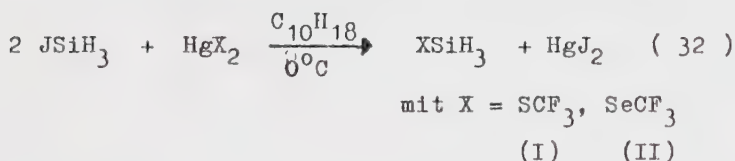
a. Monosubstituierte Silane

Die Verbindungen Trifluormethylsulfenylsilan CF_3SSiH_3 und Trifluormethylselenylsilan $\text{CF}_3\text{SeSiH}_3$ wurden bereits von Downs²²⁾ bzw. von Emeléus und Welcman²³⁾ untersucht. Allerdings waren die ^{29}Si - Kernresonanzspektren der Substanzen bisher nicht bekannt und es sollten die Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektren aufgenommen werden.

Beide Autoren leiten Jodsilandampf im Vakuum über das entsprechende Quecksilbersalz, welches auf Glaswolle fein verteilt wurde. Da jedoch Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber sehr leicht sublimiert und außerdem die Zersetzung des gebildeten Produktes stark beschleunigt, muß darauf geachtet werden, daß keine Quecksilberverbindungen in die Produktfalle gelangen²²⁾. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit die Synthese in einem hochsiedenden Lösungsmittel durchgeführt, um so eine Sublimation der Quecksilberverbindungen zu verhindern.

Hierbei wurde eine Mischung von Jodsilan und Dekalin zu einer Lösung von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$ bzw. $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$ im gleichen Lösungsmittel unter Eiskühlung zugetropft.

Ein hellroter Niederschlag von Quecksilberjodid fiel sofort aus. Nach einiger Zeit wurden die leichtflüchtigen Anteile an einer Vakuumapparatur abgezogen. Diese bestanden aus reinem Produkt und Spuren Jodsilan. Die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 90%. Da sowohl die Ausgangsverbindungen (Jodsilane) als auch die Produkte (Si - S-bzw. Se - Verbindungen) sehr hydrolyseempfindlich sind, muß man auf die Trocknung der Lösungsmittel großen Wert legen und darf nur im Vakuum oder unter Schutzgas arbeiten. Die hier angegebene Methode der Darstellung nach



vermeidet also das zeitraubende Aufbringen des Quecksilbersalzes auf Glaswolle, sowie die Sublimation desselben in Teile der Vakuumapparatur und liefert ein sehr sauberes Produkt in guten Ausbeuten.

Da die Verbindungen bereits von anderen Autoren hergestellt und untersucht worden sind (s. o.), wurden nur die noch nicht bekannten ^{29}Si - Kernresonanz - sowie die Tieftemperaturinfrarotspektren aufgenommen. Der Vergleich der ^{19}F -bzw. ^1H -Kernresonanzdaten der hergestellten Verbindungen mit den aus der Literatur

bekannten Werten zeigte, das es sich um identische Verbindungen handelte. Dies konnte auch aus dem Aufspaltungsmuster des ^{29}Si - Kernresonanzsignals geschlossen werden. Eine Verbindung der Struktur CF_3SSiH_3 bzw. $\text{CF}_3\text{SeSiH}_3$ sollte nämlich vier Quartetts also 16 Linien zeigen. Das ^{29}Si - Signal wird durch die drei Silanprotonen in ein Quartett mit einer großen Kopplungskonstante aufgespalten. Jede dieser vier Linien erscheint wieder als Quartett mit einer kleinen Kopplungskonstante auf Grund der drei weiter entfernten ^{19}F - Kerne. Abbildung 1 zeigt das ^{29}Si - NMR - Spektrum des CF_3SSiH_3 (bei -50°C aufgenommen).

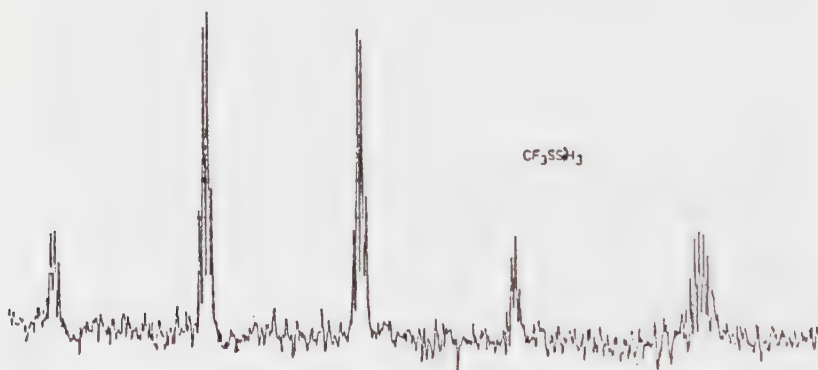


Abb. 1

Das rechte Multipllett ist das Signal der Standardsubstanz, des Tetramethylsilans:

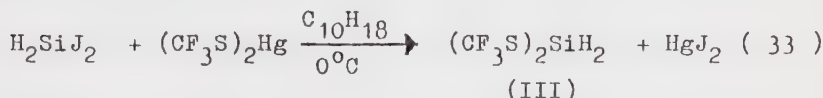
Weiterhin wurde eine quantitative Bestimmung der Silanwasserstoffe durchgeführt. Eine Auswertung der

Spektren erfolgt an anderer Stelle.

b. Disubstituierte Silane

1. Bis(trifluormethylsulfenyl)silan

Die Darstellung erfolgte, wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, durch Zutropfen einer Mischung aus Dijodsilan H_2SiJ_2 und Dekalin zu einer Lösung des Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilbers in Dekalin unter Eiskühlung, also:



Wieder fällt sofort rotes Quecksilberjodid aus. Nach dem Zutropfen wurde noch 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Dann wurden die flüchtigen Anteile an der Vakuumapparatur abgezogen. Man erhält ein fast reines Produkt, welches mit geringen Mengen an Thiocarbonyldifluorid $\text{S}=\text{CF}_2$ und Silicium-fluorverbindungen verunreinigt ist. Diese Substanzen, welche aus der Zersetzung des Produktes nach



stammen, lassen sich aber leicht durch fraktionierte

Kondensation in der Vakuumapparatur abtrennen. Die Ausbeuten an Produkt lagen zwischen 70 und 80%, sind also geringer als bei der Herstellung des CF_3SSiH_3 . Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, daß das Bis(trifluormethylsulfenyl)silan in der Reihe der Sulfenylsilane $(\text{CF}_3\text{S})_n\text{SiH}_{4-n}$ mit $n = 1, 2, 3, 4$ am empfindlichsten auf Spuren von Verunreinigungen oder Schluff fett reagiert. So konnte z. B. das ^{29}Si - NMR - Spektrum des $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{SiH}$ ($(\text{CF}_3\text{S})_4\text{Si}$) ohne merkliche Zersetzung der Substanz bei Raumtemperatur in 1,5 (3) Tagen aufgenommen werden. Das Spektrum von (III) mußte dagegen bei -40°C gemessen werden, da sich die Probe nach 1 Tag bei Raumtemperatur tiefdunkelrot gefärbt hatte.

Die rote Farbe wird durch das Bis(trifluormethyl)trithiocarbonat $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$ hervorgerufen. Diese Verbindung konnte im ^{19}F - NMR - Spektrum der verunreinigten Probe durch Vergleich mit Literaturdaten⁷²⁾ nachgewiesen werden. Sie entsteht leicht durch Trimerisierung von Thiocarbonyldifluorid, welches bei der Zersetzung von (III) nach Gl. (34) entsteht. Die Umlagerung gemäß



ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden⁷³⁾⁷⁴⁾.

Die Bildung von Trifluormethylfluorodithioformiat

$\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{F}$, dem linearen Dimeren des Thiocarbonyldifluorids, wurde in diesem Fall nicht beobachtet. Das es sich bei dem hergestellten Produkt wirklich um Verbindung (III) handelt, folgt aus dem Vergleich der Kernresonanzspektren.

Die meisten Informationen über die Struktur der Verbindung erhält man dabei aus dem ^{29}Si - NMR - Spektrum, welches in Abbildung 2 wiedergegeben ist.

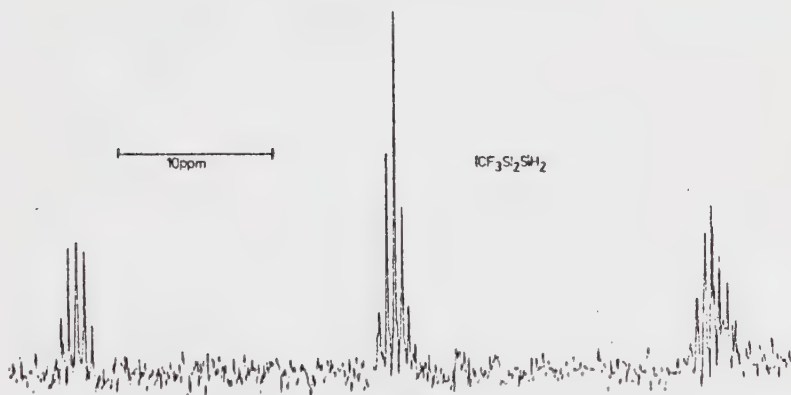


Abb. 2

Das Signal des ^{29}Si - Kerns wird durch Kopplung mit den zwei benachbarten ^1H - Kernen in ein Triplett mit einer großen Kopplungskonstante aufgespalten. Die sechs äquivalenten ^{19}F - Kerne zerlegen jede dieser drei Linien nochmals in sieben Linien. Das oben abgebildete Spektrum entspricht also den Erwartungen. Leider erscheint das Signal der Standardsubstanz (Tetramethylsilan) an der gleichen Stelle

wie das rechte Multiplet der Substanz. Durch Vergleich der Kopplungskonstanten kann aber der Zentralpeak des Standards sicher zugeordnet werden.

Abbildung 3 zeigt das ^1H - NMR - Spektrum der Verbindung.

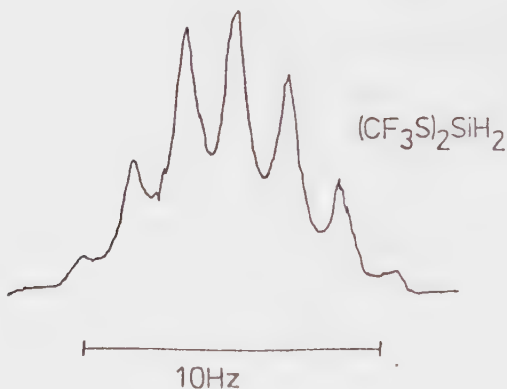


Abb. 3

Das Septett entsteht durch Kopplung der Wasserstoffe mit den sechs gleichen ^{19}F - Kernen. Erwartungsgemäß zeigt das ^{19}F - NMR - Spektrum ein Triplett. Aus dem Vergleich der NMR - Spektren und dem Ergebnis der quantitativen Wasserstoffbestimmung folgt: die hergestellte Verbindung ist Bis(trifluormethylsulfenyl)silan (III).

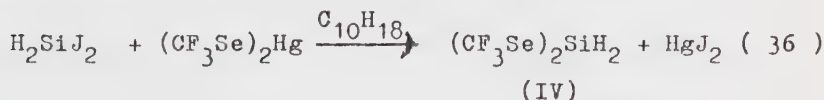
Das Massenspektrum zeigt keinen M^+ -Peak, was bei einer recht instabilen Verbindung nicht verwunderlich ist. Hauptbruchstück ist $m/e = 82$, dies muß dem Ion $\text{S}=\text{CF}_2^+$ zugeordnet werden. Der ebenfalls sehr intensive Peak bei $m/e = 63$ muß dem Ion FCS^+ zugeordnet werden.

Außerdem können noch Si-F Bruchstücke nachgewiesen werden.

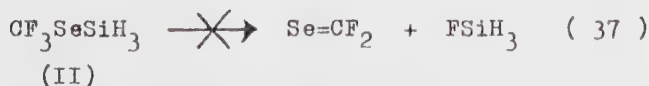
Die gezielte katalytische Zersetzung der Substanz wird an einer anderen Stelle dieser Arbeit beschrieben.

2. Bis(trifluormethylselenenyl)silan.

Analog dem oben gesagten gelingt auch die Herstellung von Bis(trifluormethylselenenyl)silan $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{SiH}_2$ nach:



in Ausbeuten um 70%. Jedoch fällt zunächst die gelbe Modifikation des Quecksilberjodids aus, welche sich dann später in die Rote umwandelt. Außerdem enthielt das Rohprodukt kein Selenocarbonyldifluorid $\text{Se}=\text{CF}_2$, allerdings geringe Mengen Fluorsilane. Dies schien die Aussagen von Emeléus und Welman²³⁾ zu bestätigen, die die Bildung von Selenocarbonyldifluorid aus Trifluormethylselenenylsilan (II) nach



verneinten. Die geringen Mengen an Silicium-Fluorverbindungen deuten aber auf eine, wenn auch langsame, Zersetzung der Substanz hin. Im Vergleich zur

oben beschriebenen homologen Schwefelverbindung ist die Substanz jedoch sehr viel beständiger gegenüber Verunreinigungen oder Schliffett. Trotzdem gelang später (s. Kap. B IV a) die gezielte katalytische Zersetzung in Fluorsilane und Selenocarbonyldifluorid in Anlehnung an Gl. (37).

Die aufgenommenen NMR - Spektren (^1H , ^{19}F , ^{29}Si) zeigen die gleichen Aufspaltungsmuster wie bei der entsprechenden Schwefelverbindung. Daher wird darauf nicht weiter eingegangen. Auch der analytisch bestimmte Wasserstoffgehalt der Verbindung beweist, daß es sich bei dem Produkt um Bis(trifluormethylselenyl)silan handelt.

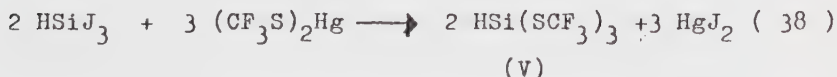
Das Massenspektrum zeigt keinen M^+ Peak, allerdings eine Reihe von Bruchstücken, die mit der obigen Struktur in Einklang stehen. Hauptbruchstück bei $m/e = 69$ ist das Ion CF_3^+ , ein sehr intensives Signal erscheint weiterhin bei $m/e = 148/150$, verursacht durch CF_3Se^+ . Die Angabe des vollständigen Massenspektrums erfolgt im experimentellen Teil der Arbeit.

c. Trisubstituierte Silane

1. Tris(trifluormethylsulfenyl)silan

Zunächst wurde die Verbindung durch Zutropfen einer Pentan - Trijodsilan Mischung zu einer Lösung des Schwefelquecksilbersalzes im gleichen Lösungsmittel hergestellt. Das entstandene Quecksilberjodid wurde unter Schutzgas abgefrittet und das Produkt durch fraktionierte Kondensation in der Vakuumapparatur vom Pentan abgetrennt.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß der Siedepunkt der Substanz mit 112°C nicht so hoch lag wie erwartet, wurden die weiteren Ansätze, wie in den vorigen Abschnitten beschrieben, in Dekalin als Lösungsmittel durchgeführt. In beiden Fällen entsteht das Produkt nach der Gleichung:



in Ausbeuten zwischen 60 und 70%. Die Stabilität dieser Verbindung (V) gegenüber Verunreinigungen ist größer als die der zweifach substituierten Schwefelverbindung (III), so konnte das ^{29}Si - NMR - Spektrum (Abb. 4) in 1,5 Tagen bei Raumtemperatur aufgenommen werden, ohne daß sich die Substanz merklich

zersetzt hatte.

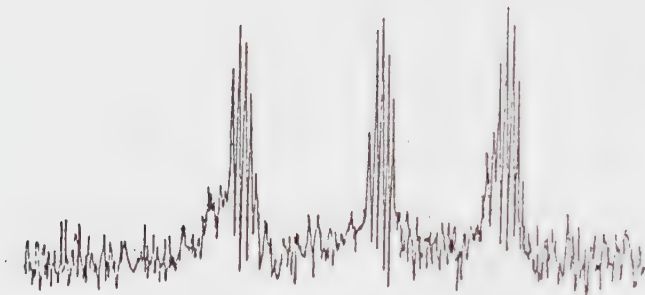


Abb. 4

Das mittlere Multiplett rührt von der Standardsubstanz, dem Tetramethylsilan, her, was aus der Größe der Kopplungskonstanten folgt. Es verbleibt also ein Dublett mit einer sehr großen Kopplungskonstante von $J = 313 \text{ Hz}$, dessen beide Linien nochmals mehrfach aufgespalten sind. Daraus folgt, daß die Substanz ein Wasserstoff- oder ein Fluoratom direkt am Silicium gebunden enthält. Das Protonen -NMR - Spektrum (Abb. 5) zeigt acht erkennbare Linien, wobei die beiden mittleren gleiche Intensität besitzen.

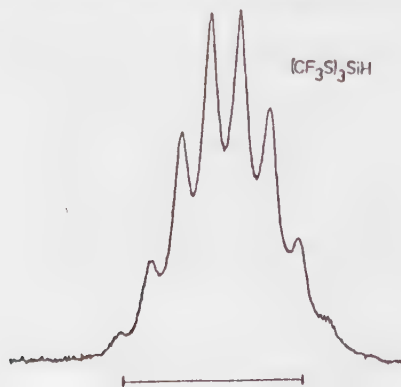


Abb. 5

Dies deutet auf eine gerade Anzahl von Linien des Multipletts, also auf eine ungerade Anzahl von Äquivalenten Fluoratomen hin. Da wir von Trifluormethylgruppen ausgegangen sind, muß diese ungerade Anzahl ein Vielfaches von 3 sein. Daraus folgt, daß sich 9 gleichartige Fluoratome in verhältnismäßig großem Abstand zu den Protonen der Verbindung befinden (kleine Kopplungskonstante).

Das Dublett im ^{19}F - NMR - Spektrum beweist nun, daß sich nur ein Proton in der Verbindung befinden kann. Da nur ein Signal im ^{19}F - Spektrum gefunden wird, kann kein Fluor direkt am Silicium gebunden sein.

Vergleicht man die aus den NMR - Spektren erhaltenen Hinweise, so folgt: die untersuchte Substanz ist Tris(trifluormethylsulfenyl)silan $\text{HSi}(\text{SCF}_3)_3$. Dies wird auch durch den analytisch bestimmten Wasserstoffgehalt der Verbindung nahegelegt. Das Massenspektrum ist nicht charakteristisch. Man erkennt keinen Molekülpeak. Der stärkste Peak bei $m/e = 82$ gehört zum Ion $\text{S}=\text{CF}_2^+$, weiter erkennt man noch $m/e = 85$ (SiF_3^+) und $m/e = 63$ (SCF^+).

2. Tris(trifluormethylselenyl)silan

Diese Verbindung kann nicht mehr in Dekalin hergestellt werden, da ihr Siedepunkt mit 152°C schon zu nahe am Siedepunkt des Dekalins liegt. Es würde schwierig werden, die beiden Substanzen an der Vakuumapparatur zu trennen. Daher wurde nach der im letzten Kapitel beschriebenen Methode in Pentan als Lösungsmittel gearbeitet. Das Produkt Tris(trifluormethylselenyl)silan $\text{HSi}(\text{SeCF}_3)_3$ wird in Ausbeuten von 70% analog Gl. (38) erhalten.

Die Struktur der Verbindung kann wie im vorigen Abschnitt aus den NMR - Spektren (^1H , ^{19}F , ^{29}Si) abgeleitet werden.

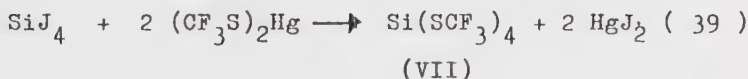
Im Massenspektrum wird der Molekülpeak M^+ bei $m/e = 472$ beobachtet. Häufigstes Bruchstück ist das Ion CF_3^+ mit $m/e = 69$.

Beide dreifach substituierten Silane zeigen eine interessante Eigenschaft, die nicht unerwähnt bleiben sollte. Sie besitzen keine festen Schmelzpunkte, sondern erstarren glasartig in einem größeren Temperaturbereich. So ist die Schwefelverbindung bei -80°C noch eine leicht bewegliche Flüssigkeit, während die Selenverbindung bereits sehr viskos ist. Bei -110°C ist auch die Schwefelverbindung fest. Es läßt sich jedoch kein Schmelzpunkt bestimmen.

d. Tetrasubstituierte Silane

1. Tetrakis(trifluormethylsulfenyl)silan

Während die bisher beschriebenen Reaktionen innerhalb von 2 Stunden vollständig abgelaufen waren, verläuft die Bildung des Tetrakis(trifluormethylsulfenyl)silans $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{Si}$ sehr viel langsamer. Dabei wird frisch sublimiertes Siliciumtetrajodid mit dem Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber in Schwefelkohlenstoff 20 Tage bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Um eine vollständige Substitution am Siliciumatom entsprechend der Gleichung



zu erreichen, muß mit einem ungefähr 15 %igen Überschuß an Quecksilbersalz gearbeitet werden. Der Ablauf der Reaktion kann sehr gut im ^{19}F - NMR - Spektrum verfolgt werden. Dies zeigen die folgenden Abbildungen.

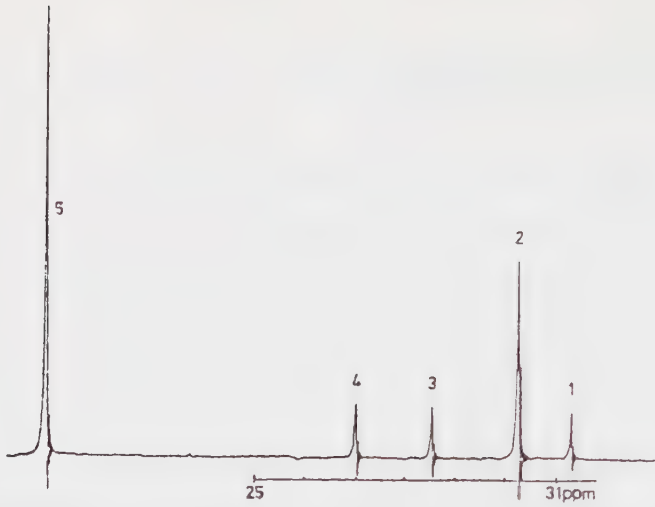


Abb. 6 (7 Tage)

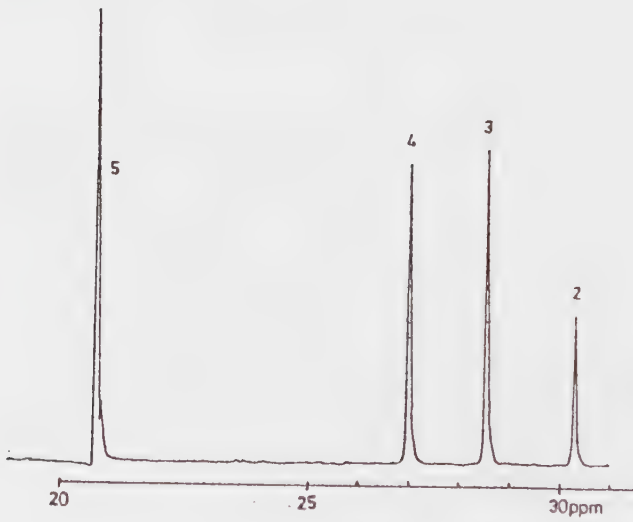


Abb. 7 (14 Tage)

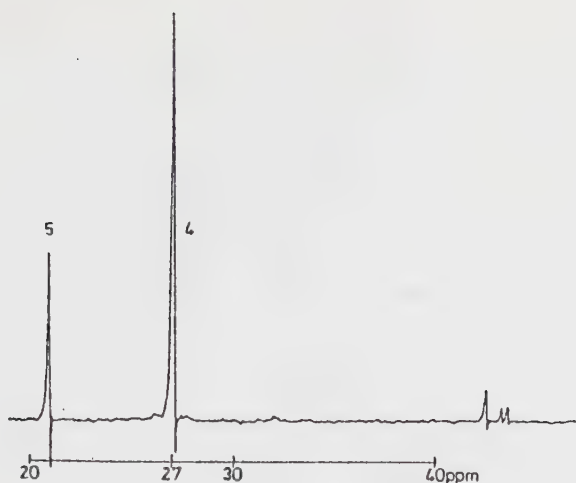


Abb. 8 (20 Tage)

Peak Nr. 5 ist auf Grund der chemischen Verschiebung dem $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$ zuzuordnen. Man erkennt, daß im Laufe der Reaktion die Peaks Nr. 3 und 4 auf Kosten der Peaks Nr. 1 und 2 wachsen, bis schließlich nur Peak Nr. 4 vorhanden ist. Daher muß man Peak Nr. 1 dem CF_3SSiJ_3 , Nr. 2 dem $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{SiJ}_2$ und Nr. 3 dem $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{SiJ}$ zuordnen. Die in Abb. 8 oberhalb von 40 ppm gefundenen Peaks stammen vom Bis(trifluormethyl)trithiocarbonat $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$ bzw. vom Trifluormethylfluorodithioformiat $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{F}$, dem Trimeren bzw. dem Dimeren des Thiocarbonyldifluorids $\text{S}=\text{CF}_2$ (s. S. 20, Gl. (35)). Die Abtrennung des Peaks Nr. 4 vom überschüssigen Quecksilbersalz gelingt durch mehrmaliges langsames Umkondensieren in der Vakuumapparatur. Das Produkt hat einen etwas höheren Dampfdruck als die Quecksil-

berverbindung. Aus dem Ablauf der Reaktion und aus dem Massenspektrum der Substanz folgt: Peak Nr. 4 ist das Signal des Tetrakis(trifluormethylsulfenyl)silans (VII) . Im Massenspektrum wird nämlich das Bruchstück mit der größten Masse bei $m/e = 432$ gefunden, was dem Molekülpeak von (VII) entspricht. Weitere häufige Bruchstücke sind z.B. $m/e = 63$ (SCF^+), $m/e = 69$ (CF_3^+), $m/e = 82$ (SCF_2^+) und $m/e = 101$ (CF_3S^+). Das ^{29}Si - NMR - Spektrum besitzt bei einer solch symmetrischen Verbindung nur geringe Aussagekraft. Die Substanz ist die stabilste in der Reihe der Sulfenylsilane und läßt sich ohne Schwierigkeiten mehrere Tage bei Raumtemperatur auch in Gegenwart von Schliffett oder Ähnlichem aufbewahren. Sie schmilzt bei $-9^{\circ}C$ und besitzt einen extrapolierten Siedepunkt von $149.1^{\circ}C$.

2. Tetrakis(trifluormethylselenyl)silan

Im Gegensatz zur Schwefelverbindung ist das Tetrakis(trifluormethylselenyl)silan (VIII) so instabil, daß seine Reindarstellung nicht gelang. Es wurden zwar durch eine Umsetzung analog Gl. (39) 90-95%ige Lösungen der Substanz erhalten, diese ließen sich aber nicht weiter reinigen. Die primären Zersetzungsprodukte scheinen ähnliche Dampfdrucke zu besitzen wie die Substanz selbst und lassen sich daher nicht

durch fraktionierte Kondensation abtrennen. Auch fraktionierte Kristallisationen führten nicht zum Erfolg. Immerhin konnte aber das ^{19}F - NMR - so wie das Tieftemperaturinfrarotspektrum in guter Qualität aufgenommen werden. Auf Grund des geringen Siliciumanteils von nur 4,5% wurden 4 Tage für die Aufnahme des ^{29}Si - NMR - Spektrums benötigt. Danach war die Lösung schwarz gefärbt, und im Spektrum sind mehrere Verunreinigungen zu erkennen. Ein Tieftemperaturspektrum war aber nicht möglich, da die sauberste Fraktion einen Schmelzpunkt von 8.5°C besaß. Die große Instabilität im Vergleich zu den anderen Siliciumselenverbindungen, die um 40% verkleinerte Kopplungskonstante $J_{^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}}$, sowie die vom allgemeinen Trend abweichende chemische Verschiebung im ^{29}Si - NMR - Spektrum deuten auf eine leicht gedehnte und damit schwächere Silicium - Selen - Bindung. Dies könnte durch sterische Wechselwirkungen der vier Selenatome untereinander verursacht werden.

Die Zersetzung bei erhöhten Temperaturen verläuft so schnell, daß eine Dampfdruckkurve nicht aufgenommen werden konnte.

e. Hexasubstituierte Disilane

Die Umsetzung von Hexajoddisilan mit den entsprechenden Quecksilbersalzen führte leider nicht zum Ziel. Zwar kann man den an verschiedenen Tagen aufgenommenen ^{19}F - NMR - Spektren entnehmen, daß die Konzentration an Quecksilbersalz abnimmt und sich Trifluormethylfluorodithioformiat (aus $\text{S}=\text{CF}_2$ s. S. 20) bildet, jedoch ist zu keiner Zeit das Signal einer CF_3SSi -bzw. einer CF_3SeSi -Gruppe zu erkennen. Dieses müßte im Bereich zwischen 15 und 35 ppm liegen. Dagegen konnten geringe Mengen an Siliciumtetrafluorid nachgewiesen werden. Eine Darstellung nach Gleichung (20) Seite 11 fiel also aus.

Daher wurde zunächst Chlortrijoddisilan mit Quecksilbersalz in Diäthyläther umgesetzt. Nach zwei Tagen wurde das entstandene Quecksilberjodid abgefrittet und Magnesium hinzugegeben. Es fand augenscheinlich eine Reaktion statt (Verfärbung nach dunkelgrün, leichte Erwärmung), aber im ^{19}F - NMR - Spektrum konnte nachher kein Fluor mehr nachgewiesen werden. Unter diesen Bedingungen wird wohl auch die CF_3 -Gruppe angegriffen. Diese in der Siliciumchemie oft verwandte Methode zur Knüpfung von Si-Si-Bindungen⁷⁷⁾ versagt hier also. Eine mögliche Erklärung für das Scheitern der Bemühungen zur Darstellung der Disilane gibt das folgende Kapitel. Es behandelt die unterschiedliche Stabi-

lität der einzelnen Verbindungen und versucht, einen Mechanismus der Zersetzungsreaktion nach Gl. (6) Seite 3 anzugeben.

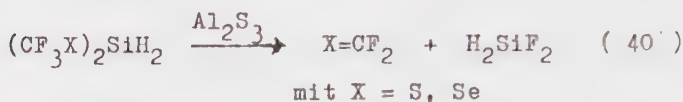
IV. Die Zersetzungsreaktion der Verbindungen

a. Die gezielte katalytische Zersetzung der disubstituierten Silane

Um weitere Informationen über die Zersetzungsreaktion der Verbindungen zu erhalten, wurden die disubstituierten Verbindungen (III) bzw. (IV) im Vakuum durch ausgeheiztes Aluminiumsulfid geleitet. Die Verbindung (III) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{SiH}_2$ wurde verwendet, weil sie besonders schnell in Gegenwart von Verunreinigungen zerfällt, (IV) aus Analogiegründen. Aus der Literatur war bekannt, daß β -Halogenorganosilane in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid Alkene und Halogensilane bilden²¹⁾. Da Aluminiumchlorid leicht sublimiert und Halogenaustauschreaktionen befürchtet werden mußten, wurde statt dessen Aluminiumsulfid verwendet.

Nach einmaligem Durchleiten der Substanzen durch eine 4 cm hohe Schicht Aluminiumsulfid wurden die Infrarotspektren der gasförmigen Produkte vermessen. Alle Banden können entweder dem $\text{S}=\text{CF}_2$ ($\text{Se}=\text{CF}_2$) oder dem Difluorsilan H_2SiF_2 zugeordnet werden. Daraus folgt:

Die Zersetzung der Verbindungen (III) und (IV) verläuft beim einmaligen Durchleiten durch Aluminiumsulfid bei Raumtemperatur glatt und vollständig nach:



Es wurde hiermit eine weitere Möglichkeit zur Synthese des Selenocarbonyldifluorids $\text{Se}=\text{CF}_2$ gefunden, welches bisher nur durch die thermische Zersetzung des $\text{B}(\text{SeCF}_3)_3$ an $\text{NaF}^{78)}$ oder besser aus $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$ und Aluminiumtrijodid nach:



hergestellt werden konnte⁷⁹⁾.

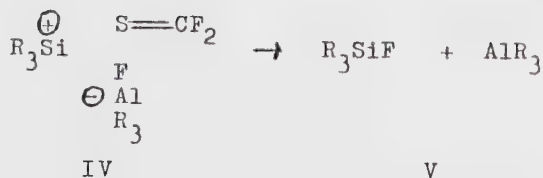
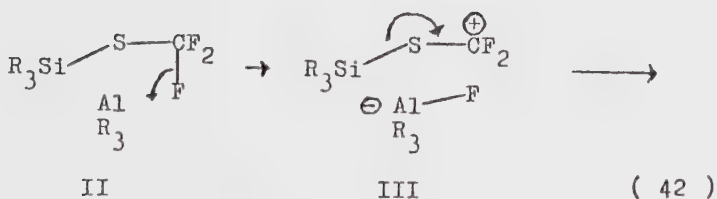
b. Der Mechanismus der Zersetzungsreaktion

Betrachtet man die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten, so zeigt sich folgendes Bild:

1. Die Zersetzung der Substanzen erfolgt im abgeschmolzenen Rohr nur sehr langsam. Dies könnte durch Spuren Alkali aus dem Glas hervorgerufen werden.
2. Mit steigendem Substitutionsgrad nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung ab.
3. Die Zersetzung wird durch Schliffett nur gering

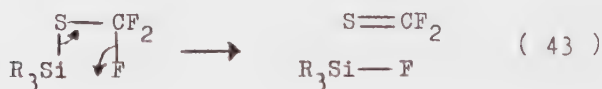
katalysiert, stärker durch Quecksilberverbindungen, und Aluminiumsulfid bewirkt eine sofortige und vollständige Umlagerung.

In Anlehnung an den von Sommer²¹⁾ für die β -Eliminierung von β -Chloralkylsilanen an Aluminiumchlorid vorgeschlagenen Mechanismus, muß daher die obige Umlagerung folgendermaßen formuliert werden:



Dieser Mechanismus erklärt vor allem die Abnahme der Umlagerungsgeschwindigkeit (d. h. die größere Beständigkeit der Ausgangsverbindungen) bei wachsendem Substitutionsgrad, da dann die Ausbildung einer positiven Ladung am Silicium ungünstiger wird.

Ein Mechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand nach:



wie er für einige β -Fluoralkylsilane im gasförmigen Zustand bei hohen Temperaturen (250 - 300°C) nachgewiesen wurde⁸⁰⁾⁸¹⁾⁸²⁾, scheint hier nicht vorzuliegen. Denn einmal ist die notwendige Aktivierungsenergie bei den β -Fluoralkylsilanen mit 150-200 KJ recht hoch, zum anderen würde der sehr starke katalytische Einfluß der Aluminiumverbindung nicht erklärt. Ein bimolekularer Mechanismus, der über die primäre Anlagerung eines Fluoratoms an das Silicium verläuft, also eine nucleophile Substitution, die bei Silanen oft beobachtet wird⁸³⁾⁸⁴⁾, ist hier auch nicht gegeben. Denn hierbei sollten die am stärksten über Si - F - C-Brücken assoziierten Verbindungen schneller umlagern. Gerade das ist aber nicht der Fall, wie ein Vergleich der Troutonkonstanten zeigt:

Verbindung	Tr. K. (J/K mol)
CF_3SSiH_3	89,5
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{SiH}_2$	95,8
$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{SiH}$	96,7
$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{Si}$	109,2

Die hohen Werte der Troutonkonstanten zeigen eine verhältnismäßig hohe Assoziation in der flüssigen Phase an. Kriegsmann und Mitarbeiter fanden vor kurzem, daß Fluorsilane⁹⁵⁾⁹⁶⁾, α -Fluor- oder α -Halogenorganosilane in der flüssigen Phase über Si-F-Si- oder C-F-Si-Brücken⁹³⁾ assoziiert sind. Der Assoziationsgrad nimmt mit der Elektronegativität der Substituenten und mit deren Anzahl zu.

Die sehr viel geringere Umlagerungsgeschwindigkeit der Selenverbindungen (mit Ausnahme der tetrasubstituierten Verbindung, welche getrennt zu behandeln sein wird) ist folgendermaßen zu erklären. Neueste Kraftfeldberechnungen aus experimentellen Daten wurden an den Molekülen $\text{S}=\text{CF}_2$ und $\text{Se}=\text{CF}_2$ durchgeführt⁸⁵⁾.

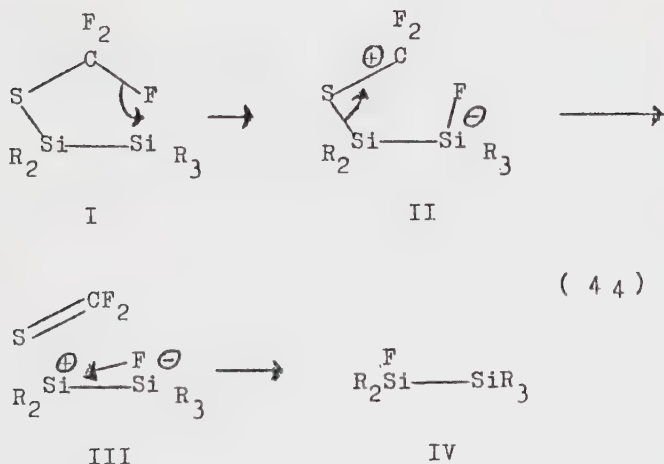
Hierbei fand man, daß die Bindungsordnung der $\text{S}=\text{C}$ -Bindung größer als 2 ist, wogegen die Bindungsordnung der $\text{Se}=\text{C}$ -Bindung nur 1,5 beträgt. Der entscheidende Schritt bei der Eliminierungsreaktion nach dem vorgeschlagenen Mechanismus ist aber der Bruch der Silizium - Chalkogen -Bindung unter Bildung der Kohlenstoff - Chalkogen - Mehrfachbindung. Bis dahin

ist nämlich immer noch eine Rückreaktion zum Ausgangsprodukt möglich. Der Energiegewinn bei der Ausbildung der S - C-Mehrfachbindung ist aber aus dem oben gesagten sehr viel größer, als bei der Bildung der Se - C-Mehrfachbindung. Daher ist es verständlich, daß die drei Selenylsilane (II), (IV) und (VI) eine geringere Zersetzungsneigung zeigen als die Sulfenylsilane, obwohl die Si-S-Bindungsenergie um ungefähr 20 kcal größer ist als die Si-Se-Bindungsenergie⁸⁶⁾.

Die große Instabilität des Tetrakis(trifluormethylselenyl)silans $(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{Si}$ ist wohl, wie schon auf Seite 33 erwähnt, auf eine sterische Wechselwirkung der 4 Selenatome untereinander zurückzuführen. Dies wird auch durch die starke Abnahme der Si - F-Kopplungskonstanten um mehr als 40% nahegelegt.

Die Mißerfolge bei den Versuchen zur Darstellung der Disilane müssen andere als sterische Ursachen haben. Es konnte nämlich schon im Jahre 1911 von Schlenk⁸⁷⁾ gezeigt werden, daß Hexaphenyldisilan bis 300°C stabil ist, im Gegensatz zum Hexaphenyläthan, welches bisher noch nicht synthetisiert wurde⁸⁸⁾⁸⁹⁾. Dies hat seine Ursache in der mit 2,3 Å sehr langen Si - Si-Bindung (C - C-Bindung 1,45 Å)⁹⁰⁾. Bei den Monosilanen wurde eine intramolekulare Umlagerung ausgeschlossen, da hierbei ein viergliedriger Übergangszustand mit einer hohen Aktivierungs-

energie durchlaufen werden müßte. Bei den Disilanen kann man aber einen intramolekularen Mechanismus formulieren, der über einen energetisch sehr viel günstigeren fünfgliedrigen cyclischen Übergangszustand abläuft:



Die Wanderung von Fluoridionen ist in der Silicium-chemie bekannt und verursacht z.B. die leichte Disproportionierung von Difluorsilan in Siliciumtetrafluorid und Monosilan⁹¹⁾⁹²⁾. Da fünfgliedrige Übergangszustände in der organischen Chemie oft beobachtet werden und häufig keine hohen Aktivierungsenergien benötigen, mag der obige Mechanismus ein Grund für das Scheitern der Versuche zur Darstellung der Disilane sein.

V. Spektroskopischer Teil

a. NMR - Spektren

1. Chemische Verschiebungen im ^{19}F -Spektrum

Nachfolgende Tabelle enthält die Werte der chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum der hergestellten Verbindungen in ppm bezogen auf $\text{CCl}_3\text{F} = 0$.

$(\text{CF}_3\text{X})_n\text{SiH}_{4-n}$	X = S	X = Se
n=1	31,2 ²²⁾	25,5 ²³⁾
n=2	31,0	25,3
n=3	27,8	23,3
n=4	27,0	22,5

Man erkennt, daß die Verschiebung mit steigender Substitution zunimmt, daß aber eine lineare Abhängigkeit nicht gegeben ist. Die insgesamt nur sehr geringen Änderungen der chemischen Verschiebungen (4 ppm bei den Schwefel- und 3ppm bei den Selenverbindungen) waren zu erwarten. Denn der Einfluß einer oder mehrerer elektronegativer Substituenten am Silicium sollte nur geringe Auswirkungen auf die elektronische Umgebung eines Fluoratoms einer CF_3X Gruppe haben.

2. Chemische Verschiebungen im ^1H -Spektrum

In der folgenden Tabelle sind die ^1H -Verschiebungen der Substanzen in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0 aufgeführt.

$(\text{CF}_3\text{X})_n\text{SiH}_{4-n}$	X = S	X = Se
n=1	4,42 ²²⁾	4,30 ²³⁾
n=2	5,44	5,50
n=3	6,36	6,38

Die verhältnismäßig geringen Unterschiede zwischen den Werten der Verschiebung bei gleichem Substitutionsgrad sollten nicht dahingehend gedeutet werden, daß der Einfluß der CF_3S -Gruppe fast gleich dem der CF_3Se -Gruppe ist. Wie aus vielen Veröffentlichungen hervorgeht, ist die chemische Verschiebung von Silanprotonen nur in geringem Maße von der Art der anderen Substituenten abhängig⁹⁷⁾⁹⁸⁾. Steigt jedoch die Anzahl der elektronegativen Substituenten, so wird die Elektronendichte am Silicium und damit auch an den Protonen verringert, und man erhält höhere chemische Verschiebungen. Dies ist auch bei den oben angeführten Verbindungen der Fall. Ausnahmen für diese Regel stellen die Reihen der Fluorsilane, der Methoxy- und der Dimethylaminosilane dar. Hier steigt die

Abschirmung der Protonen mit steigendem Substitutionsgrad, was mit wachsender $p_{\pi} - d_{\pi}$ -Rückbindung von freien Elektronenpaaren in die d-Orbitale des Siliciums erklärt wird. Dies scheint hier nicht vorzuliegen.

3. Chemische Verschiebungen im ^{29}Si -Spektrum

Bedingt durch die schnelle apparative Entwicklung der ^{29}Si - Kernresonanzspektroskopie in den letzten 10 Jahren, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die gefundenen Substituenteneffekte auf die chemische Verschiebung des ^{29}Si -Kerns theoretisch zu deuten⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾. Es zeigte sich jedoch bald, daß einfache additive Regeln, die sich in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie gut bewährt hatten, hier keine Anwendung finden konnten¹⁰¹⁾. Im letztgenannten Artikel versuchen die Autoren zu zeigen, daß sich die experimentell gefundene Abhängigkeit der Verschiebung des Siliciumatoms von Art und Zahl der Substituenten X als Folge der Ladungsänderungen allein in den σ -Orbitalen des Zentralatoms erklären läßt. Der Einfluß der d-Orbitale wird vernachlässigt. Diese Vereinfachung wird auch in neueren Veröffentlichungen dieser Arbeitsgruppe beibehalten¹⁰²⁾¹⁰³⁾. Immerhin gelingt es mit dieser Theorie das oft auftretende Maximum der Tieffeldverschiebung bei einem Substitutionsgrad von 2 zu erklären. Andere Autoren, die eine mehr qualitative Deutung

geben wollen, berücksichtigen unter anderem noch $p_{\pi} - d_{\pi}$ -Rückbindungsanteile zwischen den Substituenten (z.B. N, O) und dem Silicium¹⁰⁴⁾, oder es werden geeignete σ^* -Orbitale als Akzeptororbitale für π -Elektronen benutzt¹⁰⁵⁾ (Hyperkonjugation)¹⁰⁶⁾. Es ist also bisher noch nicht geklärt, welche elektronischen Vorgänge merkbaren Einfluß auf die chemische Verschiebung des ^{29}Si -Kerns haben. Dies wird durch den merkwürdigen Gang der Verschiebungen bei fortschreitender Substitution deutlich, wie dies in Abb. 9 an Hand einiger Beispiele gezeigt wird¹⁰³⁾.

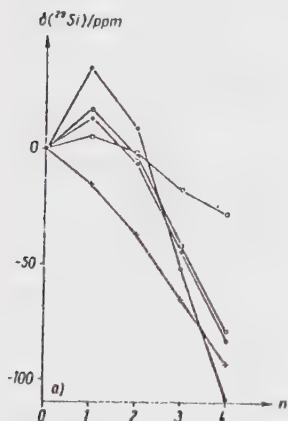


Abb. 9

^{29}Si -NMR-chem. Versch. in ppm (TMS=0) von $\text{Me}_{4-n}\text{SiX}_n$ mit - - X=F; - O - X=OMe; - - X=NMe₂; - @ - X=OEt; - + - X=H

Die folgende Tabelle gibt die ^{29}Si - Verschiebungen der neuen Verbindungen in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0 an. Dabei erhält eine Verschiebung zu tieferem Feld ein positives Vorzeichen.

$(\text{CF}_3\text{X})_n\text{SiH}_{4-n}$	X = S	X = Se
n=0	-93,1 ¹⁰⁶⁾	-93,1 ¹⁰⁶⁾
n=1	-53,1	-60,5
n=2	-22,8	-34,7
n=3	0,63	-18,9
n=4	11,3	-18,3

Beide Verbindungsreihen zeigen keine maximale Tieffeldverschiebung für $n=1$ oder 2, sondern das Signal des ^{29}Si -Kerns wird kontinuierlich mit steigendem Substitutionsgrad zu tieferem Feld verschoben. Das kann aber nur bedeuten, daß merkliche $p_\pi - d_\pi$ -Rückbindungsanteile vom Schwefel oder Selen zum Silicium nicht vorliegen. Ein Fehlen von bedeutenden Rückbindungsanteilen, die die Ladungsdichte am Silicium trotz steigender Substitution mit elektronegativen Liganden erhöhen könnte, wurde ja schon bei der Diskussion der ^1H -Verschiebungen festgestellt. Allerdings steht das Ergebnis dieser Messungen im Gegensatz zu den Voraussagen von Engelhardt und Radeglia¹⁰⁷⁾, wonach bei geringer Ladungsdichte am Silicium (stark elektronegative Substituenten) und steigender Elektronegativität der Substituenten eine Hochfeldverschiebung (zu negativeren ppm Werten) eintreten soll. Hiernach müßten die Schwefelverbindungen

bei negativeren ppm Werten erscheinen als die Selenverbindungen. Genau das Gegenteil wird beobachtet. Möglicherweise ist dies auf ähnliche Ursachen zurückzuführen, die bei Brom- und Jodverbindungen starke Hochfeldverschiebungen verursachen¹⁰⁷⁾.

Aus Mangel an experimentellen Daten läßt sich diese Frage hier nicht beantworten.

Es sei letztlich noch erwähnt, daß die Reihe der Methylsulfenyl-methylsilane $(\text{CH}_3\text{S})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ ebenso einen konstanten Gang der Verschiebung zu tiefem Feld zeigt¹⁰⁴⁾. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die entsprechenden Verbindungen mit Zinn¹⁰⁸⁾ und Kohlenstoff¹⁰⁴⁾ als Zentralatom erhalten.

Da die theoretischen Berechnungen der ^{29}Si -Verschiebungen nur unbefriedigende Ergebnisse liefern, wurde von Malinowski eine rein empirische Methode vorgeschlagen¹¹⁰⁾. Danach werden die chemischen Verschiebungen von tetraedrisch umgebenen Zentralatomen durch 6 Parameter der gegenseitigen Wechselwirkung bestimmt. Diese Methode hatte sich in der ^{13}C -Spektroskopie gut bewährt und läßt sich auch in etwas veränderter Form auf $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ und $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$ Kopplungskonstanten anwenden¹¹¹⁾. Für die neu dargestellten Verbindungen erhält man folgende Werte:⁺

+ Ich danke Herrn Professor Dr. H. C. Marsmann
Gesamthochschule Paderborn für die Berechnung der
Werte nach einem Computerprogramm.

H/H	CF ₃ S/H	CF ₃ Se/H	CF ₃ S/CF ₃ S	CF ₃ Se/CF ₃ Se
-15,67	-2,07	-3,99	1,94	-2.90

Mit diesen Werten können die chemischen Verschiebungen auf ± 1.5 ppm genau berechnet werden. Für die Verbindung (CF₃S)₂SiH₂ erhält man z.B.:

$$\delta = \text{H/H} + 4 \text{ CF}_3\text{S/H} + \text{CF}_3\text{S/CF}_3\text{S} = -22,1 \text{ ppm}$$

Der gemessene Wert beträgt -22,8 ppm.

Verglichen mit anderen Verbindungsklassen¹¹²⁾ stimmen die berechneten Werte sehr gut mit den gemessenen überein. Sie liegen außerdem durchweg innerhalb der Messgenauigkeit der ²⁹Si-Kernresonanzspektroskopie.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aus dem Gang der chemischen Verschiebung im ²⁹Si-Spektrum auf eine stetige Abnahme der Ladungsdichte am Silicium mit steigendem Substitutionsgrad geschlossen werden kann. Falls dennoch p_π-d_π-Rückbindungen auftreten sollten, so sind sie jedenfalls von untergeordneter Bedeutung.

4. Kopplungskonstanten J_{29Si-¹H}

Aus der Größe der Kopplungskonstante zweier Atome kann man in vielen Fällen Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zwischen diesen Atomen ziehen¹¹³⁾. Die folgende Tabelle enthält die ²⁹Si - ¹H-Kopp-

lungskonstanten der hergestellten Verbindungen in Hz:

$(\text{CF}_3\text{X})_n\text{SiH}_{4-n}$	X = S	X = Se
n=0	202 ¹⁰⁶⁾	202 ¹⁰⁶⁾
n=1	234	230
n=2	270	265
n=3	331	299

Man sieht, daß die Kopplungskonstante mit steigendem n größer wird. Dies deutet auf einen größeren s-Charakter der Si-H-Bindung¹⁰⁹⁾. Da mit steigendem n die Elektronendichte am Silicium abnimmt (s.o.), war eine solche Beziehung zu erwarten. Daraus folgt auch, daß die CF_3S -Gruppe die Elektronendichte am Silicium stärker herabsetzt als die CF_3Se -Gruppe. Leider lies sich aber keine geeignete lineare Beziehung zwischen der Kopplungskonstanten und der Elektronegativität der Substituenten finden. Daher kann nur rein qualitativ gesagt werden, daß die CF_3S -Gruppe etwas elektronegativer ist als die CF_3Se -Gruppe.

5. Kopplungskonstanten $J_{^{19}\text{F}-^1\text{H}}$

$(\text{CF}_3\text{X})_n\text{SiH}_{4-n}$	X = S	X = Se
n=1	1,75	1,6
n=2	2,02	1,77
n=3	1,65	1,2

Die obige Tabelle enthält die ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstanten in Hz. Das Maximum bei n=2 deutet auf zwei gegensätzlich wirkende Einflüsse hin.

Was im vorigen Abschnitt über die ^{19}Si - ^1H -Kopplung gesagt wurde, muß hier natürlich auch gelten. Wenn also die ^{29}Si - ^1H -Kopplungskonstante bei steigendem n größer wird, so muß dies auch für die ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstante gelten. Dies erklärt den Anstieg von n=1 zu n=2. Da die ^{29}Si - ^1H -Kopplung auch beim Übergang zu n=3 noch zunimmt, muß der Grund für die Verkleinerung der ^{19}F - ^1H -Wechselwirkung in einer Veränderung der Si-S-(Si-Se)-Bindung gesehen werden. Hierfür könnte die verzerrt tetraedrische Gestalt verantwortlich sein, in der die dreifachsubstituierten Verbindungen sehr wahrscheinlich vorliegen. Hierbei versuchen die 3 Chalkogenatome einen möglichst großen Abstand voneinander zu erreichen, wodurch eine maximale Überlappung der sp^3 -Orbitale des Siliciums mit den Orbitalen der Chalkogenatome nicht mehr ge-

geben ist. Dies führt dann zu einer Verkleinerung der ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstanten.

6. Kopplungskonstanten $J_{^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}}$

In der folgenden Tabelle sind die Kopplungskonstanten des Siliciums mit den Fluoratomen in Hz angegeben.

$(\text{CF}_3\text{X})_n\text{SiH}_{4-n}$	X = S	X = Se
n=1	6,14	4,9
n=2	4,15	5,4
n=3	7,1	5,14
n=4	5,15	3,31

Vor allem bei den Schwefelverbindungen fällt der unregelmäßige Gang der Kopplungskonstanten auf. Hier scheinen mehrere Einflüsse wirksam zu werden. Einmal die schon oben angeführte nicht mehr maximale Überlappung von Atomorbitalen bei den dreifachsubstituierten Verbindungen, zum anderen ein größerer s-Charakter auch der Silicium - Chalkogen - Bindung mit steigendem Elektronendefizit am Silicium (steigendes n). Wie schon früher erwähnt sind diese Verbindungen im flüssigen Zustand über Si-F-C-Brücken assoziiert. Dies sollte auch einen gewissen Einfluß auf die Silicium - Fluor-Kopplungskonstante haben. Bei drei gegen-

einander wirkenden Effekten muß aber eine qualitative Deutung zwangsläufig versagen.

Aus den Kernresonanzdaten lassen sich also folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Es tritt keine $p_{\pi} - d_{\pi}$ -Rückbindung zwischen dem Silicium und dem Schwefel oder dem Selen auf.
- 2) Die Fähigkeit Elektronen vom Silicium abziehen ist bei der CF_3S -Gruppe größer als bei der CF_3Se -Gruppe. Der absolute Unterschied sollte allerdings nicht sehr groß sein.
- 3) Rückschlüsse auf die Elektronegativität der CF_3S - bzw. der CF_3Se -Gruppe sind nur in sehr qualitativer Form möglich.

b. Infrarotschwingungsspektren

Da die zu untersuchenden Substanzen sich zum Teil recht schnell an den Alkalihalogenidfenstern der Küvetten zersetzen, wurden die Spektren mit Hilfe eines geeigneten Kryostaten¹²⁷⁾ bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196°C) aufgenommen. Dazu wurden die Verbindungen im Hochvakuum (10^{-6} Torr) auf eine gekühlte Cäsiumjodidscheibe aufgedampft. Entsprechend den Dampfdrücken der Verbindungen wurden die aufgedampften Substanzfilme bei verschiedenen Temperaturen getempert. Dadurch konnten zum einen leichtflüchtige Zersetzungsprodukte wie Fluorsilane und Thiocarbonyldifluorid entfernt werden, zum anderen erhält man so einen regelmäßig kristallisierten Substanzfilm. Dadurch wird die Mehrfachaufspaltung der Banden durch unterschiedliche Lage der Moleküle im Kristall beseitigt. Bei der Zuordnung der Wasserstoffschwingungen wird die CF_3X -Gruppe als Halogen betrachtet.

1. Moleküle der Symmetrie C_{3v}

α . Monosubstituierte Silane

Die Infrarotschwingungsspektren waren zwar schon in der Literatur beschrieben²²⁾²³⁾, wurden aber zum besseren Vergleich noch einmal als Festkörperspektren

aufgenommen.

Nach Siebert¹¹⁴⁾ besitzt ein fünfatomiges Molekül der Symmetrie C_{3v} die folgenden 6 Normalschwingungen.

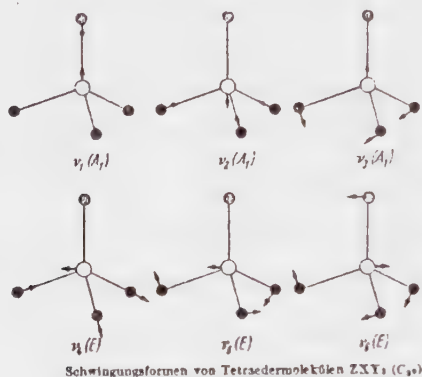


Abb. 10

Ball, Buffler und McKean¹¹⁵⁾ haben die Infrarotschwingungsspektren der festen Monohalogensilane gemessen und eine Zuordnung der Banden getroffen. Diese stützen sich zum Teil auf frühere Veröffentlichungen¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾. In der folgenden Tabelle sind die Werte von Ball (s.o.) aufgeführt.

H_3SiX	$X=F$	$X=Cl$	$X=Br$	$X=J$
ν_1	835	508	404	—
ν_2	2220	2212	2218	2210
ν_3	993	911	897	861
ν_4	2196	2197	2199	2183
ν_5	939	928	922	912
ν_6	741	676	658	614

Abbildung 11 zeigt das Infrarotspektrum des CF_3SSiH_3 . Die Zuordnung erfolgt nach der Literatur²²⁾ und in Analogie zu den oben angegebenen Daten. Dabei konnten allerdings nur die sehr lagekonstanten Schwingungen der SiH_3 -Gruppe (mit ν_n bezeichnet) und die Valenz- sowie die symmetrische Deformationsschwingung der CF_3X -Gruppe mit Sicherheit identifiziert werden.

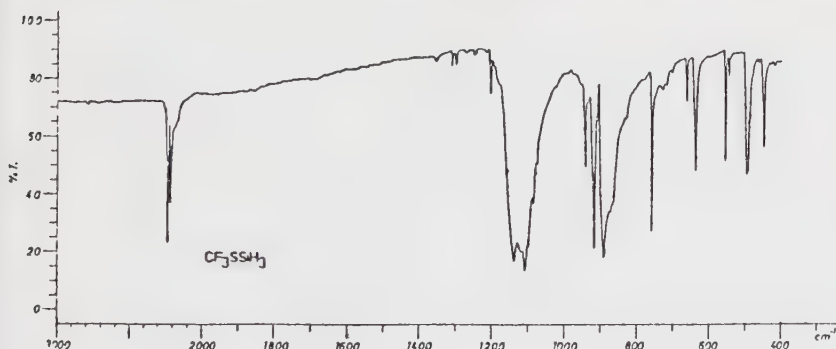


Abb. 11

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
2230	s	ν_2 (symm. Valenz SiH_3)
2210	s	ν_4 (asymm. Valenz SiH_3)
1310	vw	
1295	vw	
1200	vs	} C-F Valenz
1140	vs	
1105	vs	
940	m	
920	vs	ν_5 (asymm. Deform. SiH_3)
890	vs	} ν_3 (sym. Deform. SiH_3)
870	sh	

755	s	sym. Deformat. CF_3
660	w	
635	s	In diesem Bereich können
555	s	schon Gerüstschwingungen
545	w	des gesamten Moleküls auf-
495	s	treten. Daher keine Zu-
450	m	ordnung möglich.

Es bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

Der Bandenreichtum im Bereich unter 700 cm^{-1} kann dahingehend gedeutet werden, daß die Entartung einiger Schwingungen im Festkörper nicht mehr gegeben ist, und dadurch mehr Banden auftreten.

Abb. 12 zeigt das Spektrum des $\text{CF}_3\text{SeSiH}_3$. Die Zuordnung erfolgt wie oben.

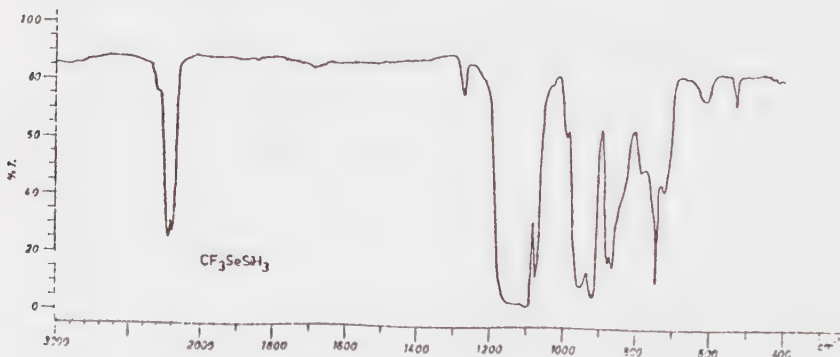


Abb. 12

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
2220	s	ν_2 (symm. Valenz SiH_3)
2190	s	ν_4 (asymm. Valenz SiH_3)
1270	w	
1130	vs	} CF_3 -Valenz
1100	vs	
1070	s	
945	s	
915	s	ν_5 (asymm. Deform. SiH_3)
875	s	} ν_3 (sym. Deform. SiH_3)
865	s	
780	w	
740	s	CF_3 symm. Deform.
725	vw	
605	w	
525	w	

Die Beziehung zwischen der symmetrischen Deformations-
schwingung ν_3 und der Elektronegativität des vierten
Substituenten ist bereits früher untersucht worden¹¹⁸⁾.

Die Abweichungen von der Linearität sind aber doch
recht erheblich, sodaß eine Abschätzung der Elektro-
negativität der CF_3S -bzw. der CF_3Se -Gruppe nach die-
sem Verfahren nicht durchgeführt wurde.

β . Trisubstituierte Silane

Diese beiden Verbindungen haben die gleiche Symmetrie wie die oben behandelten, nur daß die Wasserstoffe und die CF_3X -Gruppen vertauscht worden sind. In der folgenden Tabelle sind die Werte der Trihalogensilane aufgeführt.

HSiX_3	$\text{X=F}^{\text{a)}}$	$\text{X=Cl}^{\text{b)}}$	$\text{X=Br}^{\text{c)}}$	$\text{X=J}^{\text{d)}}$
ν_1	2315	2260	2239	2190
ν_2	858	469	362	286
ν_3	425	254	168	122
ν_4	998	587	483	399
ν_5	305	175	116	80
ν_6	845	810	774	712

a) s. Lit.119); b) s. Lit. 120); c) s. Lit. 121);
d) s. Lit. 122).

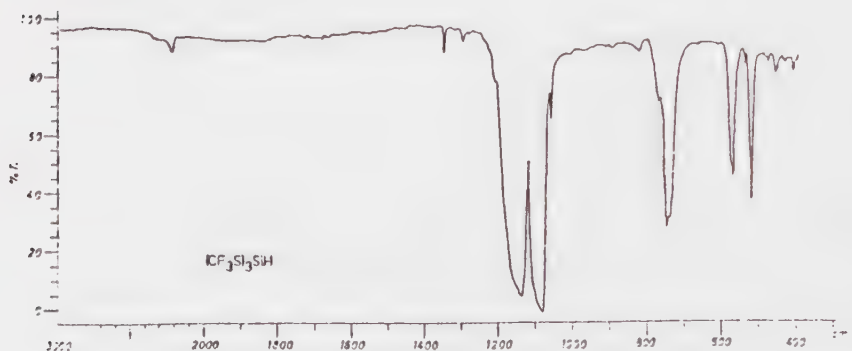


Abb. 13

Abb. 13 zeigt das Spektrum des $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{SiH}$. Die Zuordnung erfolgte in Analogie zu den Halogensilanen.

Lage(cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
2230	vw	ν_1 (Valenz SiH)
1350	w	
1300	w	
1140	vs	} CF_3 -Valenz
1080	vs	
1060	m	
825	w	
770	vw	} ν_6 (Deformat. SiH) und CF_3 symm. Deform.
755	w	
750	s	
740	sh	
575	sh	
570	s	
540	w	
525	s	
480	w	
460	w	
410	w	

Im Bereich unter 700 cm^{-1} können die auftretenden Banden nicht mehr zugeordnet werden, da hier schon Gerüstschwingungen des gesamten Moleküls auftreten können. Weiterhin muß noch erwähnt werden, daß die SiH-Deformationsschwingung mit der symmetrischen Deformationsschwingung der CF_3 -Gruppe zusammenfällt.

Dies ist bei der entsprechenden Selenverbindung nicht der Fall, wie man aus Abb. 14 entnehmen kann.

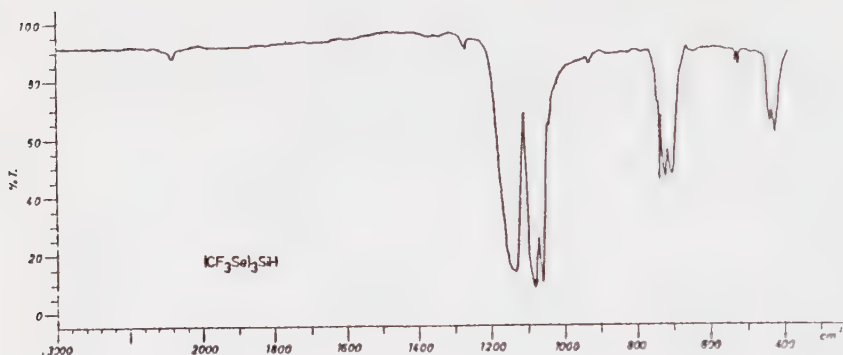


Abb. 14

Lage (cm ⁻¹)	Intens.	Zuordnung
2200	vw	ν_1 (Valenz SiH)
1270	w	
1135	vs	} CF ₃ -Valenz
1080	vs	
1060	vs	
935	vw	
740	s	CF ₃ -symm. Deform.
725	s	} ν_6 (Deform. SiH)
705	s	
540	w	
530	w	
445	s	
430	s	

Die Siliciumwasserstoff Deformationsschwingung ist im Festkörper nicht mehr zweifach entartet wie im Gas. Das beweist die Doppelbande bei $725/705\text{ cm}^{-1}$ im obigen Spektrum. Im Spektrum der Schwefelverbindung ist dies auch angedeutet, wird aber überdeckt durch die bei gleicher Frequenz liegende symmetrische Deformationsschwingung der CF_3 -Gruppe.

2. Moleküle der Symmetrie C_{2v}

Fünfatomige Moleküle der Symmetrie C_{2v} zeigen alle 9 möglichen Normalschwingungen, da keine entarteten Schwingungen auftreten. Nach Siebert¹¹⁴⁾ Seite 72 erhalten sie folgende Bezeichnungen:

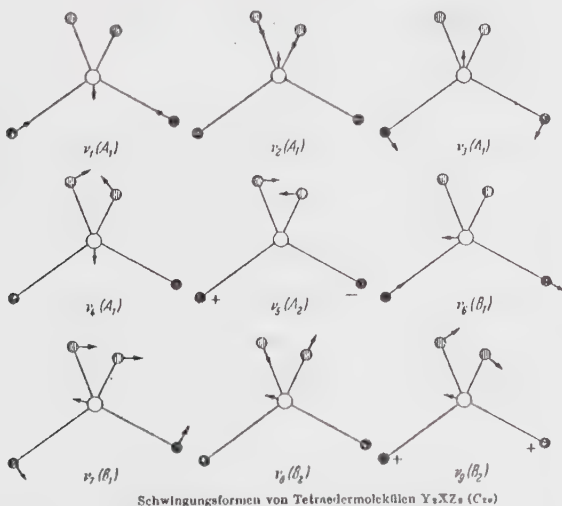


Abb. 15

Die Wasserstoffatome sind hierbei schwarz und die Halogenatome grau gezeichnet. Die Dihalogensilane absorbieren bei folgenden Wellenzahlen:

H_2SiX_2	$X=F^a)$	$X=Cl^b)$	$X=Br^c)$	$X=J$
ν_1	2226	2220	2210	2200
ν_2	897	520	400	330
ν_3	982	950	930	910
ν_4	322	190	130	90
ν_5		715	690	660
ν_6	2251	2237	2220	2210
ν_7	730	600	560	500
ν_8	981	575	460	390
ν_9	903	875	830	790

a) s. Lit. 123)); b) s. Lit. 124)); c) s. Lit. 125)).

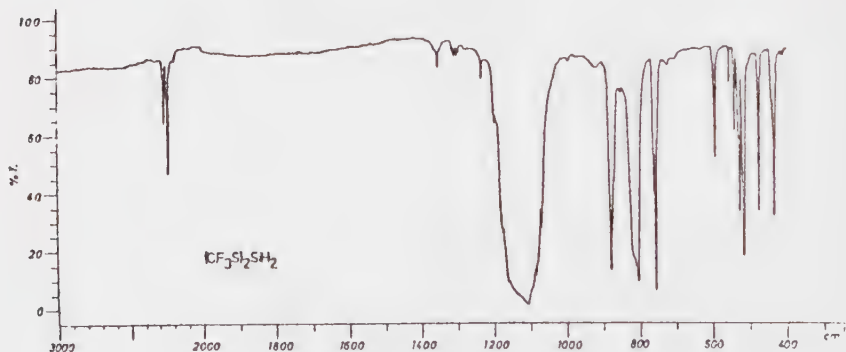


Abb. 16

Im abgebildeten Spektrum des $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{SiH}_2$ gelingt die Zuordnung der SiH_2 -Schwingungen leicht, da diese nur gering von den anderen Substituenten abhängen. Im Bereich unterhalb 600 cm^{-1} treten erwartungsgemäß viele Banden auf, sodaß hier eine Indizierung nicht mehr möglich ist.

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
2260	m	ν_6 (asymm. Valenz SiH_2)
2230	s	ν_1 (symm. Valenz SiH_2)
1350	w	
1300	w	
1230	w	
1110	vs	CF_3 -Valenz
880	vs	ν_3 (symm. Deform. SiH_2)
805	vs	ν_9 ("wagging" SiH_2)
755	vs	CF_3 -symm. Deform.
595	m	
555	w	
540	m	
530	s	
520	s	
480	s	
445	w	
435	s	

Das nachfolgend abgebildete Spektrum des $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{SiH}_2$

besitzt im Bereich von 600 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} nur sehr wenig Banden. Auf Grund der größeren Masse des Selenatoms im Vergleich zum Schwefel liegen die meisten Silizium - Selen-Schwingungen daher außerhalb des Spektrometermessbereichs. Die Zuordnung der anderen Banden erfolgt wie bei der Schwefelverbindung.

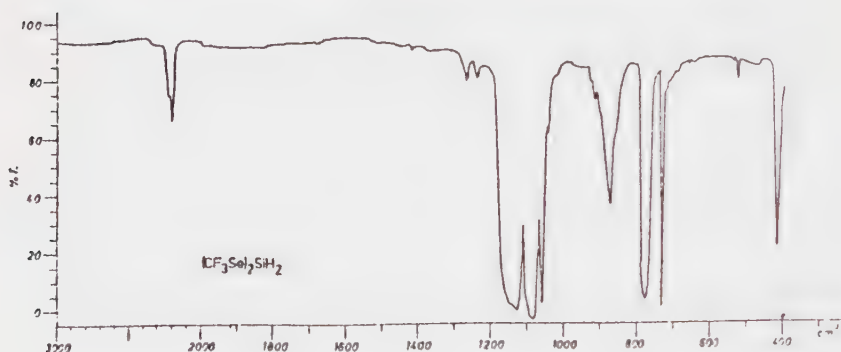


Abb. 17

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
2230	m	ν_6 (asymm. Valenz SiH_2)
2110	m	ν_1 (symm. Valenz SiH_2)
1270	w	
1240	w	
1125	vs	} CF_3 -Valenz
1085	vs	
1060	vs	
875	s	ν_3 (symm. Deform. SiH_2)
775	vs	ν_9 ("wagging" SiH_2)
730	vs	CF_3 -symm. Deform.
525	w	
420		

3. Moleküle der Symmetrie T_d

Tetraedermoleküle der Symmetrie T_d sollten nur vier Normalschwingungen zeigen. Die Moleküle $(CF_3S)_4Si$ bzw. $(CF_3Se)_4Si$ besitzen naturgemäß keine Si-H Schwingungen mehr, die sich ja leicht zuordnen lassen. Daher können hier nur noch Schwingungen der CF_3 -Gruppe indiziert werden.

Zunächst die Abbildung des Spektrums und die Angabe der Bandenlagen für das $(CF_3S)_4Si$.

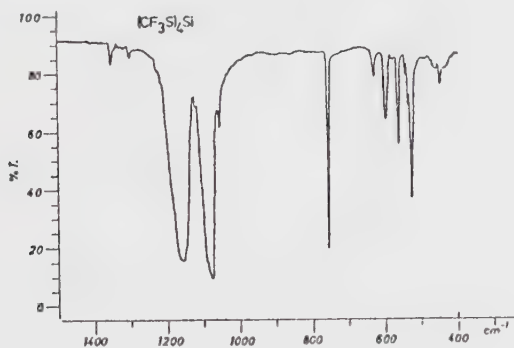


Abb. 17

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
1160	vs	} CF_3 -Valenz
1080	vs	
1060	w	
760	vs	CF_3 -symm. Deform.
630	w	
600	m	
545	w	

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
535	w	
530	s	
450	w	

Das Spektrum des $(\text{CF}_3\text{Se})_4\text{Si}$ wurde mit zwei verschiedenen dicken Substanzfilmen aufgenommen, um die Aufspaltung der CF_3 -Valenzschwingung zu zeigen. Wieder können nur die Schwingungen der CF_3 -Gruppe zugeordnet werden.

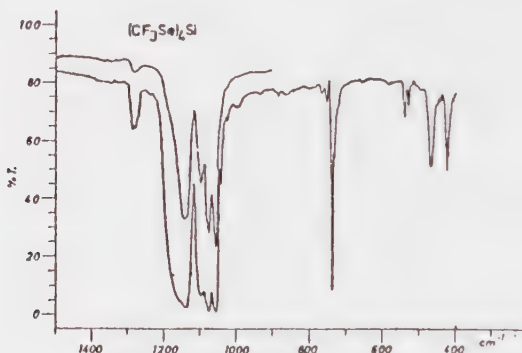


Abb. 18

Lage (cm^{-1})	Intens.	Zuordnung
1280	m	
1140	vs	} CF_3 -Valenz
1100	vs	
1080	vs	
1060	vs	
740	vs	
		CF_3 -symm. Deform.
540	w	
470	m	
425	m	

Die Diskussion der Infrarotschwingungsspektren hat gezeigt, daß sich die CF_3 - und die SiH -Schwingungen auf Grund der recht konstanten Lage gut zuordnen lassen. Bei den Selenverbindungen werden unterhalb von 700 cm^{-1} nur wenige Banden beobachtet, da die Si-Se -Schwingungen erst bei sehr kleinen Wellenzahlen absorbieren und dieser Bereich vom Spektrometer nicht mehr erfasst wird. Die Silicium - Schwefel - Schwingungen treten zwischen 600 und 400 cm^{-1} auf. Hier liegen allerdings auch einige weitere Deformationsschwingungen der CF_3X -Gruppe. Daher ist eine Zuordnung nicht mehr möglich.

c. Massenspektren

Aus den Massenspektren der Verbindungen erhält man nur sehr wenige Informationen. Einmal zeigen nur 2 Verbindungen einen Molekülpeak ($(\text{CF}_3\text{S})_4\text{Si}$ und $(\text{CF}_3\text{Se})_3\text{SiH}$), zum anderen sind die Hauptbruchstücke immer CF_3S^+ und $\text{S}=\text{CF}_2^+$ bzw. CF_3Se^+ und CF_3^+ sowie Fluorsilane. Daher werden die Massenspektren im experimentellen Teil bei den einzelnen Verbindungen besprochen.

C. Experimenteller Teil

I. Analysenmethoden

Die erstmals hergestellten Verbindungen wurden durch eine Wasserstoffanalyse, Tieftemperaturinfrarot-, ^1H -NMR-, ^{19}F -NMR-, ^{29}Si -NMR- und Massenspektroskopie identifiziert.

Wegen der Zersetzung der Substanzen an den Alkali-halogenid Fenstern der Küvetten, wurden die Infrarotschwingungsspektren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgenommen. Hierzu wurde der abgebildete Kryostat benutzt.

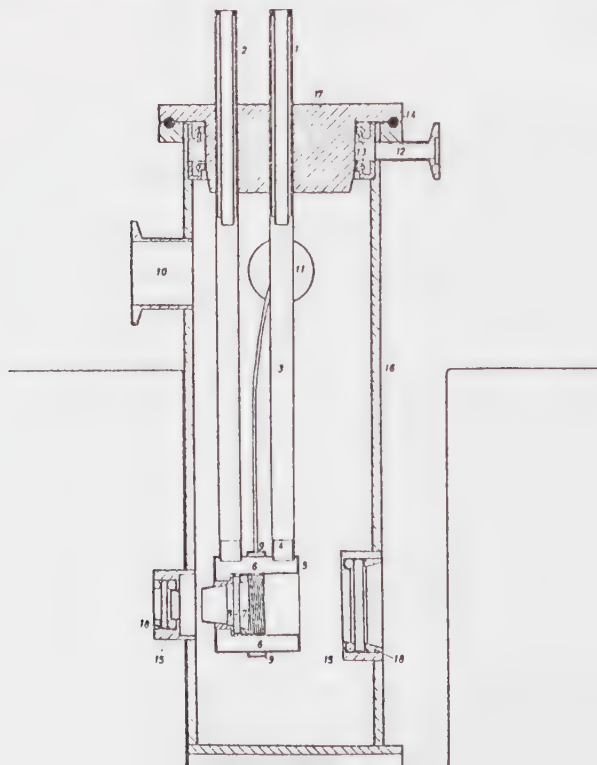


Abb. 19 aus
127) S. 249

Die Substanzen werden hierbei im Hochvakuum (10^{-6} Torr) auf eine gekühlte CsJ-Scheibe aufgedampft. Dreht man diese Scheibe dann um 90° , so befindet sie sich im Strahlengang des Spektrometers. Der genaue Aufbau und die Arbeitsweise des Kryostaten ist in der angegebenen Literatur¹²⁷⁾ beschrieben. Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen. Ich danke Herrn Dr. Willner für die Einführung in die Arbeitsweise des Kryostaten.

Die ^1H -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker 60 MHz Spektrometer aufgenommen. Es wurde bei den ^1H - und den ^{19}F -Spektren die normale Sweep-technik, bei den ^{29}Si -Spektren die Fourier-Transform-technik benutzt. Als Standard wurde Tetramethylsilan bzw. Fluortrichlormethan verwendet. Herr Prof. Dr. Marsmann, Gesamthochschule Paderborn, hat in dankenswerter Weise einige der ^{29}Si -Spektren aufgenommen.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Varian-Mat-CH7-Massenspektrometer durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben erfolgte die Messung bei Raumtemperatur, einer Anregungsenergie von 40 eV und einer Emission von 300 μA . Die Substanzen wurden mit einer speziellen Schubstange direkt in den Probenraum verdampft.

Die quantitativen Wasserstoffbestimmungen erfolgten durch Zersetzen der Substanzen mit 30%iger KOH-Lösung und abtöplern des gebildeten Wasserstoffs in ein bekanntes Volumen. Diese sowie alle anderen Arbeiten wurden an der abgebildeten Vakuumapparatur durchgeführt.

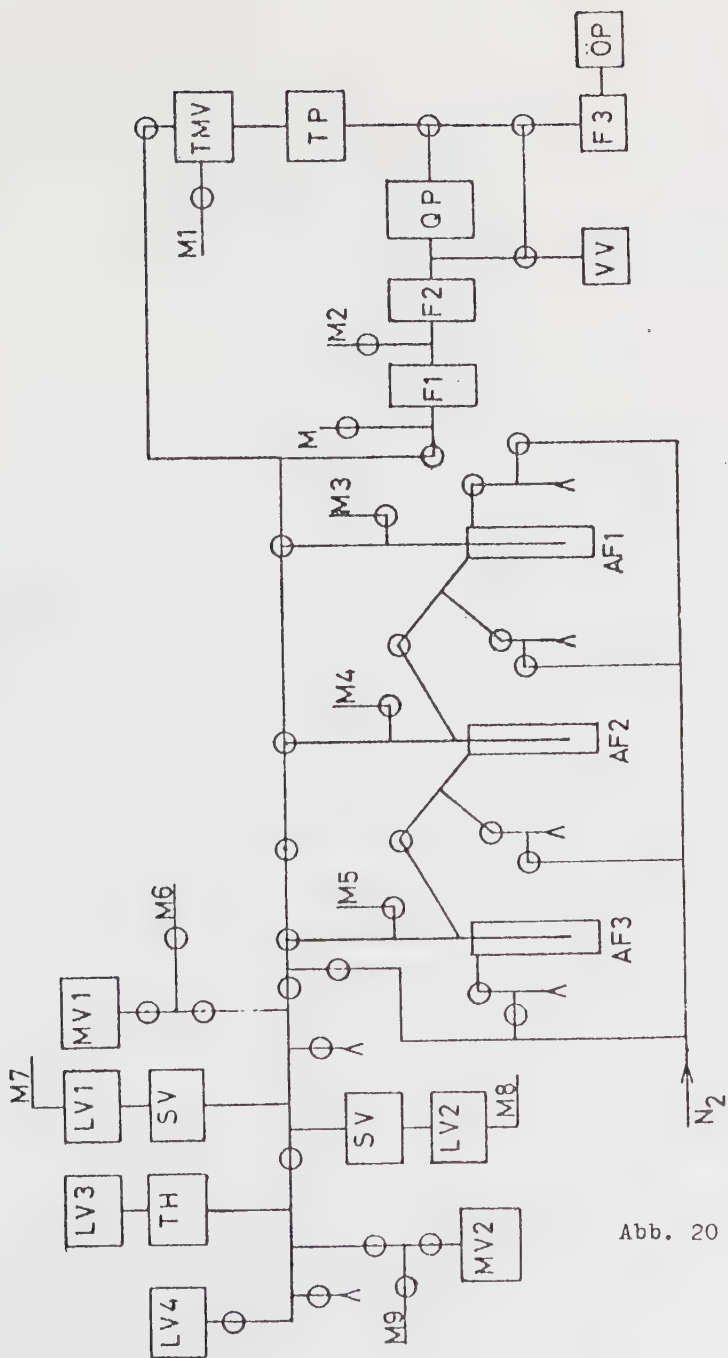
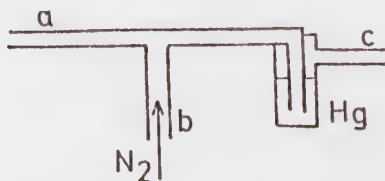


Abb. 20

Es bedeutet:

Ö P	Öl-Rotations-Vakuumpumpe
Q P	dreizügige Quecksilberdiffusionspumpe
T P	automatische Töplerpumpe
TMV	Messvolumen des Töplerteils
V V	Vorvakuumkolben (5 1)
F 1,2,3	Ausfrierfallen 1,2,3
M	Kompressionsmanometer nach MacLeod
M 1-9	Quecksilbermanometer
AF1,2,3	Arbeitsteilfallen 1,2,3
MV1,2	Messvolumen 1,2
LV1-4	Lagervolumina, 1(10l), 2(20l), 3(10l), 4(5l)
S V	Stock'sche Quecksilberventile (Schwimmerv.)
T H	Teflonhahn

Da die hergestellten Substanzen sehr feuchtigkeits-empfindlich und zum Teil auch sauerstoffempfindlich sind, wurde entweder im Vakuum oder unter Schutzgas gearbeitet. Um das Eindringen von Sauerstoff oder Feuchtigkeit in einen Reaktionsraum sicher zu verhindern, wurde ein Blasenähler mit Rückschlagventil und Quecksilberfüllung benutzt.



II. Ausgangsverbindungen

Phenylsilan $C_6H_5SiH_3$

Die Darstellung erfolgt nach Benkeser, Landesman und Foster¹²⁸⁾ aus Phenyltrichlorsilan und Lithiumaluminiumhydrid in Diäthyläther.

In einem 4 l - Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr und Tropftrichter werden 58.4g (1,5 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1,5 l trockenem Diäthyläther aufgeschlämmt. Dann werden 424 g (2 mol) Phenyltrichlorsilan zuge-
tropft, danach wird eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Die erhaltene Lösung wird mit kalter verdünnter H_2SO_4 mehrmals geschüttelt und die Ätherphase über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert. Das Produkt siedet unter Normaldruck bei $120^{\circ}C$. Man erhält 148 g, das entspricht einer Ausbeute von 69% der Theorie. Die Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stabil ist und von angesäuertem Wasser nur langsam zersetzt wird.

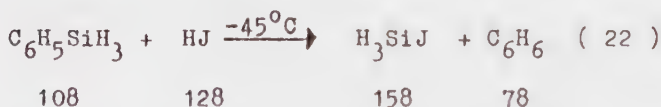
Diphenylsilan $(C_6H_5)_2SiH_2$

Die Darstellung erfolgt analog der Darstellung des Phenylsilans¹²⁸⁾. Allerdings geht man von 40 g (1,05 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1 l Diäthyläther aus und tropft 508 g (2 Mol) Diphenyldichlorsilan zu. Man

erhält 250 g einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 75°C im Ölpumpenvakuum (0,5 Torr) siedet. Die Ausbeute beträgt 68%:

Jodsilan SiH₃J

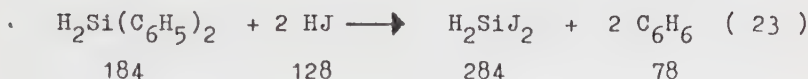
Jodsilan wurde erstmals von Emeléus et al.⁵⁴⁾ aus Monosilan und Jodwasserstoff hergestellt. Günstiger ist jedoch die Synthese nach Fritz und Kummer⁵⁵⁾. Dabei wird Phenylsilan mit flüssigem Jodwasserstoff in Jodsilan und Benzol gespalten, nach



In einen 500 ml Einhalskolben mit Magnetrührstab gibt man 50 g (0,463 mol) Phenylsilan. Dann kondensiert man an einer Vakuumapparatur ungefähr 150 g (1,17 mol) HJ (großer Überschuß ist notwendig) in den Kolben und läßt auf -45°C auftauen. Nachdem man eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt hat, fraktioniert man den Kolbeninhalt langsam durch drei Fallen (-40°C , -90°C , -196°C). Die mittlere Falle enthält das Produkt und geringe Mengen Benzol, welches durch eine zweite Fraktionierung leicht abzutrennen ist. Das Infrarotspektrum des Produktes stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen Spektrum¹²⁹⁾ überein. Die Ausbeute beträgt 45,3 g (0,287 mol), das sind 62% der Theorie.

Dijodsilan H_2SiJ_2

Aylett und Ellis⁵⁶⁾ erhielten Dijodsilan aus Diphenylsilan und überschüssigem Jodwasserstoff im Glasbombenrohr:

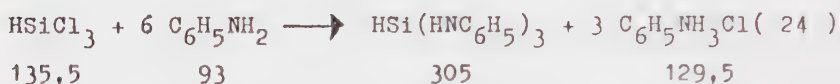


Um in größerem Maßstab arbeiten zu können, benutzt man besser einen V_2A Autoklaven. Dazu werden 30 g (0,163 mol) Diphenylsilan in einen 300 ml Autoklaven eingefüllt. Danach werden ungefähr 100 g (0,78 mol) HJ an der Vakuumapparatur in den Autoklaven einkondensiert. Man läßt den Autoklaven auftauen und 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wird das erhaltene Gemisch aus überschüssigem Jodwasserstoff, Benzol und Dijodsilan an der Vakuumapparatur durch fraktionierte Kondensation getrennt. Das Produkt wird dabei in einer auf -30°C gekühlten Falle zurückgehalten. Man muß sehr langsam fraktionieren, da das Produkt sonst mit Benzol verunreinigt ist. Man erhält 23 g (81 mmol) Dijodsilan, was einer Ausbeute von 49,5% entspricht. Das Infrarotspektrum des Dijodsilans stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen Spektrum⁸⁾ überein. Dijodsilan ist eine schwere, farblose Flüssigkeit (Dichte = $2,73 \text{ g/cm}^3$)⁵⁴⁾, die bei 150°C siedet¹³⁰⁾ und bei -1°C schmilzt.⁵⁴⁾

Die Verbindung reagiert recht schnell mit Schliff-
fett und wird am besten in abgeschmolzenen Ampullen
oder in der Tiefkühltruhe aufbewahrt.

Trijodsilan HSiJ₃

Nach Ruff³⁾ erhält man Trijodsilan auf folgendem
Weg:



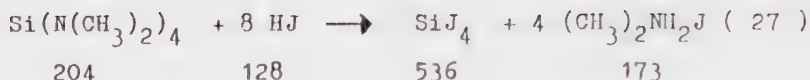
In einem 4 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückfluß-
kühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr und Tropftrich-
ter werden 280 g (3 mol) Anilin in 800 ml getrocknetem
Benzol vorgelegt. Dann werden unter Rühren 67,7 g
(0,5 mol) Trichlorsilan in 200 ml Benzol zutropft.
Danach wird eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und
noch heiß unter Schutzgas abgefrittet. Der Nieder-
schlag wird mit 200ml Benzol nachgewaschen und die
benzolische Lösung in einen Dreihalskolben wie
oben gegeben. Der Tropftrichter wird durch ein Gas-
einleitungsrohr ersetzt, welches möglichst tief in
den Kolben reichen sollte. Nun leitet man unter
starkem Rühren ungefähr 410 g (3,2 mol) HJ aus einer

Stahlbombe durch die Lösung. Der Kolbeninhalt wird zu Ende der Reaktion sehr breiig, es muß aber intensiv gerührt werden, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Es wird dann eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt und noch heiß unter Schutzgas abgefrittet. Der Niederschlag wird zweimal mit je 200 ml Benzol nachgewaschen.

Das Benzol wird nun sehr langsam über eine gute Füllkörperkolonne abdestilliert. Wenn noch ungefähr 100 ml Rückstand verblieben sind, gibt man etwas Quecksilber hinzu, um das ausgeschiedene Jod zu entfernen. Man dekantiert vom entstandenen Quecksilberjodid ab und destilliert das Produkt unter vermindertem Druck. Bei 20 mm Hg siedet das Produkt bei 110°C . Man erhält 105 g (0,256 mol) einer schweren Flüssigkeit, die durch geringe Mengen Jod leicht violett gefärbt ist. Das entspricht einer Ausbeute von 51,2%. Das Infrarotspektrum stimmt mit dem in der Literatur¹²²⁾ beschriebenen Spektrum überein.

Siliciumtetrajodid SiJ_4

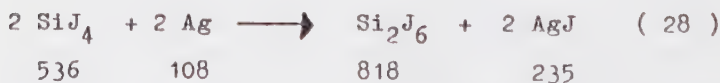
Die Spaltung des Tetrakis(dimethylamino)silans mit Jodwasserstoff in Benzol liefert ein Siliciumtetrajodid, welches nicht durch Jod verunreinigt ist und deshalb leicht durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden kann. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Zunächst werden 20 g (98 mmol) Tetrakis(dimethylamino)silan¹³¹⁾ in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Diese werden dann zusammen mit 800 ml getrocknetem Benzol in einem 2 l Dreihalskolben vorgelegt. Der Kolben ist mit einem KPG-Rührer, einem Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr und mit einem Gaseinleitungsrohr versehen. Aus einer Stahlbombe werden nun 110 g (0,86 mol) Jodwasserstoff durch die Lösung geleitet. Dann wird das entstandene Dimethylaminohydrojodid unter Schutzgas abgefrittet und einmal mit 200 ml Benzol ausgewaschen. Das Benzol wird abdestilliert, und der verbliebene Feststoff wird im Vakuum bei 105°C sublimiert. Der erhaltene weiße Feststoff schmilzt bei 120°C. Dies stimmt mit der Literatur¹³²⁾ überein. Die Ausbeute beträgt 34,5 g (64.5 mmol), das entspricht 65,8% der Theorie.

Hexajoddisilan Si₂J₆

Nach Schwarz und Pflugmacher⁵⁷⁾ erhält man Hexajoddisilan nach folgender Gleichung:

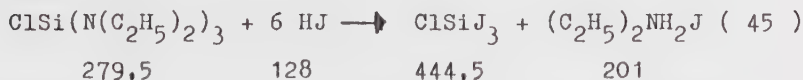


Hierzu werden 20 g (37,3 mmol) SiJ₄ mit 8,6 g (80 mmol)

scharf getrocknetem Silber im Vakuum in eine Glasbombe eingeschmolzen. Dann wird 6 Stunden auf 280°C aufgeheizt. Danach zieht man die Bombe zur Hälfte aus dem Ofen und heizt auf 350°C auf. Dabei sublimiert überschüssiges SiJ_4 in die äußerste Spitze der Bombe, das Hexajoddisilan scheidet sich in langen, farblosen Nadeln an der Ofenmündung ab. Es wurden leider nur 4,8 g (5,8 mmol) erhalten, was einer Ausbeute von 31,4% entspricht. Diese ist wohl stark von der Beschaffenheit des Silbers abhängig.

Chlortrijodsilan ClSiJ_3

Diese Verbindung wurde nach U. Wannagat¹³³⁾ erhalten. In einer zweistufigen Synthese wird zunächst Tris(diäthylamino)chlorsilan¹³¹⁾ hergestellt. Diese Substanz wird dann mit Jodwasserstoff nach:

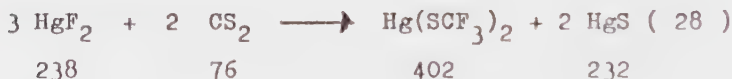


gespalten. Hierzu werden 69 g (0,2 mol) Tris(diäthylamino)chlorsilan und 750 ml Benzol in einen 2 l Dreihalskolben gegeben. Dieser ist mit einem KPG-Rührer, einem Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr und mit einem Gaseinleitungsrohr versehen. Unter Eis- kühlung werden nun 173 g (1,35 mol) Jodwasserstoff eingeleitet. Das ausgeschiedene Hydrojodid wird unter

Schutzgas abgefrittet und das Benzol vorsichtig abdestilliert. Die Fraktion, welche bei 2 Torr und 63° bis 69°C übergeht, besteht aus fast reinem Chlortrijodsilan (90%). Man erhält etwa 22 g (49,4 mmol), das entspricht einer Ausbeute von 24,7 %. Daneben hat sich viel Siliciumtetrajodid gebildet.

Bis(trifluormethylsulphenyl)quecksilber (CF₃S)₂Hg

Die Substanz wird nach Man, Coffman und Muetterties⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾ aus Quecksilber(II)fluorid und Schwefelkohlenstoff hergestellt, nach:



In einen 300 ml V₂A Autoklaven füllt man 150 g HgF₂ und 75 ml Schwefelkohlenstoff. Der Autoklav wird über Nacht auf 250°C aufgeheizt. Am nächsten Morgen läßt man abkühlen. Da als Nebenprodukt etwas Bis(trifluormethyl)sulfid CF₃SCF₃ entstanden ist, herrscht in dem abgekühlten Autoklaven noch ein geringer Überdruck. Daher wird zunächst das Gasventil des Autoklaven unter dem Abzug geöffnet, erst danach der Autoklave selbst.

Da die Verbindung auf der Haut starke Schäden verursacht müssen alle weiteren Arbeiten mit Schutzhandschuhen durchgeführt werden.

Man nimmt den sehr breiigen Inhalt des Autoklaven mit

CS_2 auf und filtriert durch ein Faltenfilter vom Ungelösten ab. Das klare Filtrat wird destilliert, bis eine Siedetemperatur von 50°C erreicht ist. Der Rest des Lösungsmittels wird mit einer Wasserstrahlpumpe abgezogen. Das Produkt kann zur weiteren Reinigung im Vakuum sublimiert werden. Es werden durchschnittlich 70 g (0,174 mol) Produkt erhalten (Ausbeute: 82,8%).

Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$

Zunächst werden 8 g Silbertrifluoracetat und 8 g Selen gut gemischt und in einer Glasbombe (200 ml) im Vakuum abgeschmolzen. Nun läßt man 8 Stunden bei $250 - 280^\circ\text{C}$ reagieren. Anschließend fraktioniert man die flüchtigen Bestandteile durch drei Fallen. Falle 1 und 2 werden auf -100°C und Falle 3 auf -196°C gekühlt. Der Inhalt von Falle 1 und 2 wird nun in eine Teflonbombe kondensiert, in der sich 80 g Hg befinden. Nach 24 Stunden intensiven Schüttelns werden die flüchtigen Substanzen (haupts. CF_3SeCF_3) abgezogen, überschüssiges Hg abdekantiert und der feste Inhalt mit Äther aufgenommen. Fein verteiltes Hg wird durch Filtrieren abgetrennt, der Äther im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende hellgelbe kristalline Feststoff ist reines $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$. Ausbeute: 3,1 g, das sind 34% bez. auf Silbertrifluoracetat. Der Schmelzpunkt beträgt 51°C .

III. Beschreibung der Versuche

Darstellung von Trifluormethylsulphenylsilan (I)

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Schutzgasaufsatz (s. S. 71) werden in einer N₂-Atmosphäre 10,65 g (26,4 mmol) (CF₃S)₂Hg in 80 ml getrocknetem Dekalin unter Rühren mit einem Magnetührstab gelöst. Die Lösung wird mit Eis und der Rückflußkühler mit einem Kryostaten auf -30°C gekühlt. Dann werden 8,4 g (53 mmol) Jodsilan in 40 ml Dekalin zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren hat sich das Produkt nach der Gleichung



gebildet. Der Kolben wird unter Schutzgas an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Dann wird ein N₂-Partialdruck von 5 Torr eingestellt und der flüchtige Kolbeninhalt durch zwei Fallen fraktioniert; Falle 1 - 135°C, Falle 2 - 196°C. In Falle 1 erhält man 6,1 g (45,7 mmol) des reinen Produktes. Das entspricht einer Ausbeute von 86%. Das Infrarotschwingungsspektrum sowie das ¹H- und das ¹⁹F-NMR-Spektrum stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Spektren überein²²⁾. Das Infrarotspektrum ist bereits auf Seite 53 ein-

gehend besprochen worden. Daher sollen hier nur die verschiedenen Kernresonanzdaten der Verbindung angegeben werden.

$$\delta_{1\text{H}} = 4,42 \text{ ppm}; \quad \delta_{19\text{F}} = 31,2 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = -53,1 \text{ ppm}.$$

$$J_{29\text{Si}-1\text{H}} = 234 \text{ Hz}; \quad J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 6,14 \text{ Hz}; \quad J_{19\text{F}-1\text{H}} = 1,75 \text{ Hz}.$$

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes ergab den Wert 2,3%. Der theoretische Anteil beträgt 2,27%.

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas, welches bei 13,6°C und 760 Torr zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. Man bewahrt sie am besten in abgeschmolzenen Ampullen bei tiefer Temperatur (-80°C) auf.

Darstellung von Trifluormethylselenylsilan (II)

Die Versuchsdurchführung und der Reaktionsverlauf gleichen dem oben beschriebenen. Aus 9,7 g (19,5 mmol) $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$ und 6,2 g (39,2 mmol) Jodsilan erhält man 6,2 g (34,9 mmol) Produkt. Das entspricht einer Ausbeute von 89,1%. Das Infrarotspektrum, das ^1H - und das ^{19}F -NMR-Spektrum stimmen mit den in der Literatur²³⁾ angegebenen Spektren überein. Das Infrarotspektrum ist bereits auf Seite 56 beschrieben worden. Daher werden hier nur noch die verschiedenen Kernresonanzdaten angegeben.

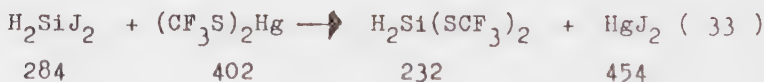
$$\delta_{1\text{H}} = 4,3 \text{ ppm}; \quad \delta_{19\text{F}} = 25,5 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = -60,5 \text{ ppm}.$$

$$J_{29\text{Si}-1\text{H}} = 230 \text{ Hz}; J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 4,9 \text{ Hz}; J_{19\text{F}-1\text{H}} = 1,6 \text{ Hz}.$$

Es wurden 1,75% Wasserstoff gefunden(ber.: 1,67%). Die Verbindung ist weitaus stabiler als die vorher beschriebene Substanz. Allerdings kann auch sie über längere Zeit (mehrere Wochen) nur bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden.

Darstellung von Bis(trifluormethylsulfenyl)silan (III)

Die Versuchsdurchführung ist bereits bei Verbindung (I) Seite 81 beschrieben worden. Nur wird der Rückflußkühler nicht mit einem Kryostaten, sondern mit Wasser gekühlt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



In einem typischen Versuch wurden 14,2 g (50 mmol) Dijodsilan mit 20,1 g (50 mmol) des Quecksilbersalzes umgesetzt. Bei der Fraktionierung kondensiert die Substanz in einer Falle, die auf -110°C gekühlt wird. Man erhält 8,6 g (37 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, die sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen ist. Läßt man sie mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen, so entwickelt sie einen rötlichen Farbton, was auf die Bildung von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ (s. S. 20) zurückzuführen

ren ist. In abgeschmolzenen Ampullen bei -80°C kann man sie jedoch mehrere Monate unzersetzt aufbewahren. Das Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektrum ist bereits auf Seite 59 dieser Arbeit besprochen worden. Die NMR-Daten können der folgenden Aufstellung entnommen werden:

$$\delta_{1\text{H}} = 5,44 \text{ ppm}; \quad \delta_{19\text{F}} = 31,0 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = -22,8 \text{ ppm}.$$

$$J_{29\text{Si}-1\text{H}} = 270 \text{ Hz}; \quad J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 4,15 \text{ Hz}; \quad J_{19\text{F}-1\text{H}} = 2,02 \text{ Hz}.$$

Es wurde ein Wasserstoffgehalt von 0,92% gefunden.

Der theoretische Wert beträgt 0,86%.

Die Dampfdruckkurve hat im Bereich von -20 bis 20°C die Form:

$$\ln p = -A/T + B$$

mit $A = 4039 \text{ K}$ und $B = 18,15$; für p in Torr und T in K.

Die Verdampfungsenthalpie $\Delta H = 8023 \text{ cal/Mol} = 33,58 \text{ kJ/Mol}$.

Der extrapolierte Siedepunkt beträgt $77,7^{\circ}\text{C}$. Die

Troutonkonstante beträgt $22,87 \text{ cal/K Mol} \approx 95,7$

J/K Mol , der Schmelzpunkt -118°C .

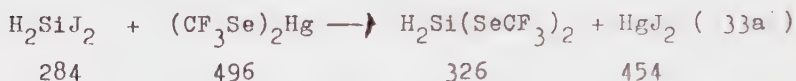
Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungsenergie von 72 eV und einer Emission von $100 \mu\text{A}$ aufgenommen.

Es zeigt folgende Bruchstücke ohne Berücksichtigung der Isotopen: (m/e , Häufigkeit in %, Bruchstück):

131, 1,1%, $\text{CF}_3\text{SiH}_2^+$; 82, 100%, F_2CS^+ ; 69, 3,3%, CF_3^+ ; 67, 7,1%, HSiF_2^+ ; 63, 28.8%, FCS^+ .

Darstellung von Bis(trifluormethylselenyl)silan (IV)

Der Versuch wird wie bei Verbindung (I) auf Seite 81 durchgeführt, wobei aber der Rückflußkühler mit Wasser gekühlt wird. Das Produkt entsteht nach folgender Gleichung:



Setzt man 11,4 g (40mmol) Dijodsilan mit 19,8 g (40 mmol) des Quecksilbersalzes um, so erhält man 10,2 g (31,2 mmol) Produkt. Es wird bei der Fraktionierung in einer Falle bei -100°C zurückgehalten. Die Ausbeute beträgt 78%. Die farblose Flüssigkeit kann mehrere Stunden unzersetzt bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, wenn keine Verunreinigungen vorhanden sind.

Das Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektrum ist bereits auf Seite 64 dieser Arbeit besprochen worden. Die NMR-Daten der Verbindung sind im folgenden aufgeführt:

$$\delta_{1\text{H}} = 5,5 \text{ ppm}; \quad \delta_{19\text{F}} = 25,3 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = -34,7 \text{ ppm}.$$

$$J_{29\text{Si}-1\text{H}} = 265 \text{ Hz}; \quad J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 5,4 \text{ Hz}; \quad J_{19\text{F}-1\text{H}} = 1,77 \text{ Hz}.$$

Der Wasserstoffgehalt der Substanz wurde zu 0,67% er-

mittelt. Der berechnete Wert beträgt 0,61%.

Die Dampfdruckkurve hat im Bereich 20 bis 70°C die

Form:

$$\ln p = -A/T + B$$

mit $A = 4920 \text{ K}$ und $B = 19,59$; für p in Torr und T in K.

Die Verdampfungsenthalpie ΔH beträgt $9772 \text{ cal/Mol} \cong$

$40,9 \text{ KJ/Mol}$. Die Substanz besitzt einen extrapolierten

Siedepunkt von $106,7^\circ\text{C}$ und schmilzt bei -95°C . Die Trou-

tonkonstante hat den Wert $25,7 \text{ cal/K Mol} \cong 107 \text{ J/K Mol}$

Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungsenergie

von 40 eV und einer Emission von $300 \mu\text{A}$ aufgenommen.

Es zeigt folgende Bruchstücke ohne Berücksichtigung

der Isotopen (m/e , Häufigkeit in %, Bruchstück):

298, 2%, $(\text{CF}_3\text{Se})_2^+$; 229, 1,8%, ---; 183, 1,7%, ---;
 160, 2,1%, ---; 149, 88%, CF_3Se^+ ; 130, 64%, F_2CSe^+ ;
 110, 58%, FCSe^+ ; 92, 6%, ---; 85, 8%, ---; 79, 57%, ---;
 73, 69%, ---; 69, 100%, CF_3^+ ; 49, 55%, SiH_2F^+ .

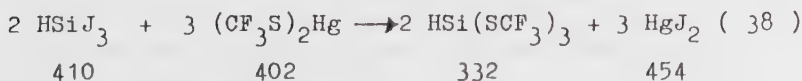
Darstellung von Tris(trifluormethylsulfenyl)silan (V)

Der Versuch wird wie auf Seite 81 beschrieben durch-

geführt. Der Rückflußkühler wird allerdings nicht

mit einem Kryostaten sondern mit Wasser gekühlt. Die

Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Setzt man 16,4 g (40 mmol) Trijodsilan mit 24,1 g (60 mmol) Bis(trifluormethylsulfenyl)silan ein, so erhält man 9,8 g (29,5 mmol) Produkt, was einer Ausbeute von 73,8% entspricht. Es wird bei der Fraktionierung in einer Falle von -80°C zurückgehalten. Das Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektrum der Substanz ist auf Seite 58 dieser Arbeit abgebildet und beschrieben worden. Die NMR-Daten sind im folgenden aufgeführt:

$$\delta_{1\text{H}} = 6,36 \text{ ppm}; \quad \delta_{19\text{F}} = 27,8 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = 0,63 \text{ ppm}.$$

$$J_{29\text{Si}-1\text{H}} = 313,5 \text{ Hz}; \quad J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 7,1 \text{ Hz}; \quad J_{19\text{F}-1\text{H}} = 1,65 \text{ Hz}.$$

Die Substanz enthielt 0,33% Wasserstoff. Der berechnete Wert beträgt 0,30%. Die Dampfdrucke der farblosen Flüssigkeit wurden im Bereich -20°C bis 20°C aufgenommen. Sie gehorchen der Gleichung

$$\ln p = -A/T + B$$

mit $A = 4486 \text{ K}$ und $B = 18,27$, für p in Torr und T in K.

Die Verdampfungsenthalpie beträgt $8911 \text{ cal/Mol} \approx 37,3 \text{ KJ/Mol}$. Die Substanz besitzt einen extrapolierten Siedepunkt von $112,4^{\circ}\text{C}$ und erstarrt glasartig im Bereich zwischen -85 und -95°C . Die Troutonkonstante beträgt $23,1 \text{ cal/K Mol} \approx 96,7 \text{ J/K Mol}$.

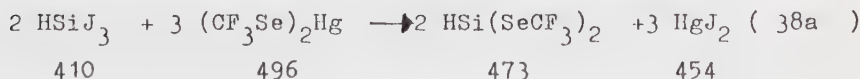
Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungsenergie von 72 eV und einer Emission von $100 \mu\text{A}$ aufgenommen und zeigt folgende Bruchstücke ohne Berücksich-

tigung der Isotopen (m/e, Häufigkeit in %, Bruchstück)

165,4,6%, ---; 164, 2,9%, ---; 96, 1,2%, ---; 85, 6,8%,
 SiF_3^+ ; 82, 100%, F_2CS^+ ; 76,4,0%, ---; 69, 2,77%, CF_3^+ ;
 63, 31,8% , FCS^+ ; 50, 5,1%, ---; 43, 9,5%, ---.

Darstellung von Tris(trifluormethylselenyl)silan (VI)

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit N_2 - Aufsatz werden 22,3 g Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber (45 mmol) in 120 ml getrocknetem Pentan vorgelegt. Dann werden in einer N_2 -Atmosphäre 12,3 g (30 mmol) Trijodsilan in 50 ml Pentan unter Eiskühlung zuge-
 tropft. Das Produkt entsteht nach folgender Gleichung:



Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgeschiedene Quecksilberjodid abgefrittet und das Pentan an der Vakuumapparatur vom Produkt durch fraktionierte Kondensation abgetrennt. Das Produkt friert bei -50°C aus. Es werden 10,1g (21,4 mmol) Tris(trifluormethylselenyl)silan erhalten, was einer Ausbeute von 71,3% entspricht. Die farblose Flüssigkeit ist mehrere Stunden bei Raumtemperatur stabil, falls keine Verunreinigungen vorhanden sind. Das Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektrum ist bereits

auf Seite 60 dieser Arbeit besprochen worden. Die NMR-Daten der Verbindung sind im folgenden aufgeführt:

$$\delta_{1\text{H}} = 6,38 \text{ ppm}; \quad \delta_{19\text{F}} = 23,35 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = -18,85 \text{ ppm}.$$

$$J_{29\text{Si}-1\text{H}} = 299,3 \text{ Hz}; \quad J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 5,14 \text{ Hz}; \quad J_{19\text{F}-1\text{H}} = 1,2 \text{ Hz}.$$

Der Wasserstoffgehalt der Substanz wurde zu 0,28% ermittelt. Der berechnete Wert beträgt 0,21%.

Die Dampfdrucke der Substanz gehorchen zwischen 50 und 110°C der Geradengleichung

$$\ln p = -A/T + B$$

mit $A = 5590 \text{ K}$ und $B = 19,78$; für p in Torr und T in K.

Daraus errechnet man eine molare Verdampfungsenthalpie

$\Delta H = 11104 \text{ cal/Mol} \approx 46,48 \text{ KJ/Mol}$. Der extrapolierte Siedepunkt beträgt 152,2°C, die Troutonkonstante 26,1 cal/K Mol $\approx 109 \text{ J/K Mol}$. Die Substanz besitzt

keinen festen Schmelzpunkt, sondern erstarrt glasartig zwischen -60°C und -80°C.

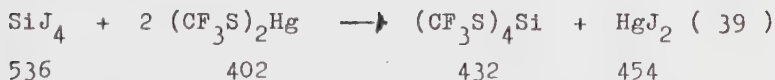
Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungsenergie von 40 eV und einer Emission von 300,4 Å aufgenommen.

Es zeigt folgende Bruchstücke ohne Berücksichtigung der Isotopen (m/e, Häufigkeit in %, Bruchstück):

471, 1,1%, M^+ ; 295, 0,8%, ---; 196, 35%, $\text{CF}_3\text{SeSiHF}^+$;
159, 11%, ---; 149, 23%, CF_3Se^+ ; 130, 34,5%, F_2CSe^+ ;
110, 93%, FCSe^+ ; 84, 14%, ---; 79, 21%, ---;
69, 100%, CF_3^+ ; 47, 44%, SiHF^+ .

Darstellung von Tetrakis(trifluormethylsulfenyl)silan
(VII)

In einem 500 ml Einhalskolben mit Schutzgashahn und Rückflußkühler mit N₂-Aufsatz werden unter einer N₂-Atmosphäre 21,4 g (40 mmol) SiJ₄ mit 40 g (99,5 mmol) Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber in 150 ml CS₂ umgesetzt. Nachdem man 20 Tage gerührt hat, wird das ausgeschiedene Quecksilberjodid unter Schutzgas abgefrittet und der Schwefelkohlenstoff vorsichtig im Vakuum abgezogen. Das Produkt hat sich gemäß folgender Gleichung gebildet:



Die Abtrennung des überschüssigen Quecksilbersalzes gelingt durch mehrmaliges vorsichtiges Umkondensieren an der Vakuumapparatur bei Temperaturen zwischen -10° und 10°C. Das Produkt hat einen etwas höheren Dampfdruck als das Quecksilbersalz. Man erhält so 5,98 g (13,84 mmol) Produkt, was einer Ausbeute von 34,6 % entspricht. Die Verbindung ist verhältnismäßig stabil und kann im reinen Zustand unter Schutzgas mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Das Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektrum der Substanz ist bereits auf Seite 65 dieser Arbeit be-

sprochen worden. Die NMR-Daten der Verbindung sind im folgenden aufgeführt:

$$\delta_{19\text{F}} = 27,0 \text{ ppm}; \quad \delta_{29\text{Si}} = 11,29 \text{ ppm.}$$

$$J_{29\text{Si}-19\text{F}} = 5,15 \text{ Hz.}$$

Die Dampfdrucke der Substanz zwischen 50°C und 110°C gehorchen der Gleichung:

$$\ln p = - A/T + B$$

mit $A = 5677 \text{ K}$ und $B = 20,08$; für p in Torr und T in K.

Daraus errechnet man eine molare Verdampfungsenthalpie $\Delta H = 11277 \text{ cal/Mol} \cong 47,2 \text{ KJ/Mol}$. Der extrapolierte Siedepunkt beträgt $149,1^{\circ}\text{C}$, die Troutonkonstante $26,7 \text{ cal/K Mol} \cong 111,7 \text{ J/K Mol}$.

Die farblose Flüssigkeit schmilzt bei -9°C .

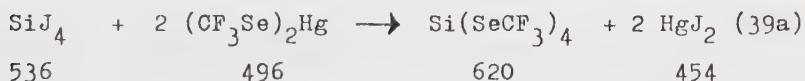
Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungsenergie von 40 eV und einer Emission von $300 \mu\text{A}$ aufgenommen.

Es zeigt folgende Bruchstücke ohne Berücksichtigung der Isotopen (m/e , Häufigkeit in %, Bruchstück):

432, 1,4%, M^+ ; 282, 3,1%, ---; 250, 1%, ---; 182, 4,5%, ---; 178, 2,7%, ---; 166, 75%, $\text{CF}_3\text{SSiF}_2^+$; 147, 9%, ---; 129, 7%, ---; 101, 34%, CF_3S^+ ; 85, 28%, SiF_3^+ ; 82, 53%, F_2CS^+ ; 69, 81%, CF_3^+ ; 63, 100%, FCS^+ .

Darstellung von Tetrakis(trifluormethylselenyl)silan
(VIII)

Die Umsetzung erfolgt wie auf Seite 90 beschrieben. Dabei reagieren 18,76 g (35 mmol) SiJ_4 mit 39,6 g (80 mmol) Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber nach der folgenden Gleichung:



Die Umsetzung ist nach 14 Tagen beendet. Nach Abtrennen des Quecksilberjodids und des Lösungsmittels CS_2 gelingt es leider nicht, die übrigen Verunreinigungen zu entfernen. Weder fraktionierte Kondensationen, hierbei ist ein gelindes Erwärmen der Substanz notwendig, noch fraktionierte Kristallisationen aus Diäthyläther oder Pentan bei tiefen Temperaturen führten zum Ziel. Es konnte nur eine 90 -95%ige Probe (Abschätzung aus dem ^{19}F -NMR) erhalten werden. Diese besaß einen Schmelzpunkt von $8,5^\circ\text{C}$. Das Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektrum dieser Fraktion ist auf Seite 66 dieser Arbeit abgebildet und besprochen worden. Die NMR-Daten sind im folgenden aufgeführt:

$$\delta_{^{19}\text{F}} = 22,5 \text{ ppm}; \quad \delta_{^{29}\text{Si}} = -18,26 \text{ ppm}; \quad J_{^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}} = 3,3 \text{ Hz}$$

Auf Grund der großen thermischen Instabilität der Verbindung insbesondere bei erhöhten Temperaturen konnte keine Dampfdruckkurve aufgenommen werden. Ein Massenspektrum wurde wegen der geringen Reinheit der Probe ebenfalls nicht aufgenommen. Aus dem oben gesagten sind größere Bruchstücke im Massenspektrum nicht zu erwarten.

Umsetzung von Hexajoddisilan mit Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber

Der Versuch wurde wie auf Seite 90 durchgeführt. Allerdings wurde ein 100 ml Kolben verwendet. Es wurden 2 g (2,4 mmol) Si_2J_6 und 2,94 g (7,3 mmol) Quecksilbersalz in 25 ml CS_2 20 Tage gerührt. Alle fünf Tage wurde ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Daraus folgt, daß die Menge an Quecksilbersalz abnimmt. Gleichzeitig wird die Bildung von $\text{CF}_3\text{SC(S)F}$ (siehe Seite 20) beobachtet, und es können geringe Mengen an SiF_4 nachgewiesen werden. Es tritt allerdings kein Signal einer CF_3SSi - Verbindung auf, denn im Bereich zwischen 20 und 35 ppm wird keine Absorption gefunden.

Umsetzung von Hexajoddisilan mit Bis(trifluormethylselenyl)quecksilber

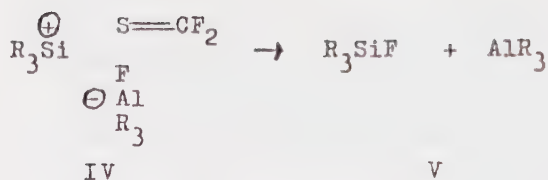
Die Umsetzung wurde wie auf der vorigen Seite beschrieben durchgeführt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum konnte als einziges fluoriertes Reaktionsprodukt das Bis(trifluormethyl)diselan $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ nachgewiesen werden. Wiederum findet sich kein Hinweis auf eine intermediäre CF_3SeSi - Verbindung.

Umsetzung von Chlortrijodsilan mit Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber

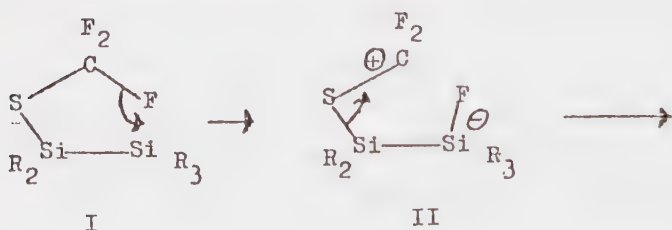
In einem 250 ml Einhalskolben mit Schutzgashahn und Rückflußkühler wurden 8,9 g (20 mmol) Chlortrijodsilan mit 12 g (30 mmol) Bis(trifluormethylsulfenyl)quecksilber in 50 ml Diäthyläther 3 Tage gerührt. Dann wurde das ausgeschiedene Quecksilberjodid abgefrittet, und es wurden 0,7 g (30 mmol) Magnesium zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion (Verfärbung der Lösung nach dunkelgrün, leichte Erwärmung) konnten im ^{19}F -NMR-Spektrum aber keine fluorierten Produkte nachgewiesen werden.

Die Zersetzung von (III) bzw. (IV) an Aluminiumsulfid

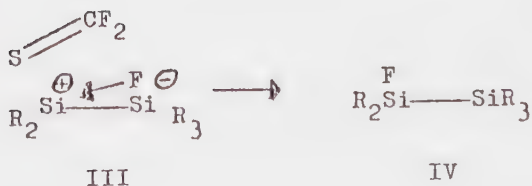
In einem senkrecht stehenden Quarzrohr mit Fritte und Heizwicklung wird eine 4 bis 5 cm hohe Schicht Aluminiumsulfid 2 Stunden im Vakuum bei 500°C ausgeheizt. Dann werden langsam 0,5 g (III) bzw. (IV) durchgeleitet. Die flüchtigen Reaktionsprodukte sind Difluorsilan H_2SiF_2 und Thiocarbonyldifluorid (Selenocarbonyldifluorid). Im Infrarotspektrum konnten keine CF_3 - Verbindungen nachgewiesen werden. Die Zersetzung verläuft demnach vollständig.



Eine mögliche Erklärung für das Scheitern der Versuche zur Darstellung der hexasubstituierten Disilane wird gegeben. Hier könnte die Reaktion nämlich intramolekular über einen fünfgliedrigen Übergangszustand und eine nachfolgende Fluoridwanderung etwa nach



(4 4)



ablaufen.

Aus dem Gang der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR - Spektren kann man starke $p_{\text{Si}} - d_{\text{Si}}$ -Wechselwirkungen zwischen Silicium und

Schwefel oder Selen ausschließen. Wenn sie vorhanden sind, ist ihr Einfluß auf die elektronische Umgebung des Siliziums jedenfalls recht gering. Dies steht im Einklang mit neueren Untersuchungen an CH_3SSi -Verbindungen¹⁰⁴⁾.

Eine Abschätzung der Elektronegativität der CF_3X -Gruppen unterblieb, da keine geeignete lineare Abhängigkeit zwischen der Elektronegativität der Substituenten und der chemischen Verschiebung oder der Kopplungskonstanten gefunden wurde.

Die Tieftemperaturinfrarotschwingungsspektren wurden aufgenommen und die Banden soweit möglich durch Vergleich mit den Halogensilanen zugeordnet.

E. Literaturverzeichnis

- 1) F. Wöhler, H. Buff, Liebigs Ann. Chem., 103, 218
(1857)
- 2) C. Friedel, A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem.,
143, 118 (1867)
- 3) O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 41, 3738 (1908)
- 4) A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 47, 154 (1914);
ibid., 49, 111 (1916)
- 5) A. Stock, C. Somieski, Ber. Dtsch. Chem. Ges.,
55, 3961 (1922)
- 6) H. J. Emeléus, K. Stewart, J. Chem. Soc., 1935, 1182
- 7) W. Noll, Chemie und Technologie der Silikone,
1968, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland.
- 8) H. J. Emeléus, A. G. MacDiarmid, A. G. Maddock,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 194 (1955)
- 9) C. Besson, Compt. Rend., 113, 1040 (1891)
- 10) A. Haas, The Silicon Sulfur Bond S.6 in: Sulfur
in organic and inorganic Chemistry, A. Senning,
Marcel Dekker, Inc., New York und London
- 11) A. Haas, Angew. Chem., 77, 1066 (1965)
- 12) K. A. Adrianov, I. Haiduc, L. M. Khananashvili
Russ. Chem. Rev., 32, 243 (1963)
- 13) E. W. Abel, D. A. Armitage, Adv. Organomet. Chem.,
5, 2 (1967)
- 14) M. Schmidt, H. Ruf, Z. anorg. allg. Chem., 321,
270 (1963)
- 15) H. Bürger, U. Goetze, Inorg. Nucl. Chem. Letters,
3, 549 (1967)

- 16) C. Dathe, Diplomarbeit Universität München (1955)
- 17) K. Moedritzer, J. Organomet. Chem., 21, 315 (1970)
- 18) K. Moedritzer, I. R. van Waser, C. H. Dungan,
J. Chem. Phys., 42, 2478 (1965)
- 19) M. M. Millard, L. J. Pazdernik, J. Organomet.
Chem., 51, 135 (1973)
- 20) L. H. Sommer, D. L. Goldberg, J. C. Dorfman,
F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 1083 (1946)
- 21) L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore,
J. Am. Chem. Soc., 70, 2869 (1948)
- 22) A. J. Downs, E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc.,
1960, 3516
- 23) E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeléus, N. Welcman,
J. Chem. Soc., 1962, 2290
- 24) A. Haas, K. Schlosser, Tetrahedron Let., 50,
4631 (1976)
- 25) E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds in
International Series of Monographs on Inorganic
Chemistry, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, London,
New York, Paris, 1963, S. 133
- 25a) ibd. S. 83
- 26) G. Champetiere, Y. Etienne, R. Kullmann, Compt.
Rend., 234, 1985 (1952)
- 27) Y. Etienne, Compt. Rend., 235, 966 (1952)
- 28) U. Namura, M. Yokoi, K. Yamasaki, Proc. Japan Acad.,
29, 342 (1954); C. A., 12274 (1955)

- 29) H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth,
J. Chem. Soc., A, 1966, 1508
- 30) A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 76, 2674 (1954)
- 31) M. Vongehr, Diplomarbeit Universität Bochum (1975)
- 32) E. W. Abel, J. Chem. Soc., 1961, 4933
- 33) E. Larson, R. Marin, Acta Chem. Scand., 5, 964
(1951)
- 34) A. Stock, C. Somieski, Ber. Dtsch. Chem. Ges.,
54, 740 (1921)
- 35) H. J. Emelbús, M. Onyschuk, W. Kuchan, Z. anorg.
allg. Chem., 283, 74 (1956)
- 36) L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, J. Inorg. Nucl.
Chem., 21, 287 (1962)
- 37) C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1950, 3077; Nature,
165, 685 (1950)
- 38) M. Schmidt, H. Ruf, Angew. Chem., 73, 64 (1961)
- 39) M. Schmidt, H. Ruf, Z. anorg. allg. Chem. 321,
270 (1963)
- 40) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzungs-
werk zur 8. Auflage, a) Bd. 9; b) Bd. 12; c) Bd. 24;
d) Bd. 25; Verlag Chemie, Weinheim 1973
- 41) E. Kühle, Synthesis, 1970, 561
- 42) E. Kühle, Synthesis, 1971, 563 und 617
- 43) C. W. Tullock, U. S. Patent Nr. 2884453 (1959)
- 44) C. W. Tullock, D. D. Coffmann, J. Org. Chem.,
25, 2016 (1960)
- 45) B. Rathke, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 3, 858 (1870)

- 46) W. Gombler, Pers. Mitteilung
- 47) O. Scherer, J. Korinth, D. Starke, DBP. Nr.
1232954 (1967)
- 48) H. J. Emeléus, A. Haas, J. Chem. Soc., 1963, 1272
- 49) A. Haas, Chem. Ber., 97, 2189 (1964)
- 50) A. Haas, R. Lorenz, Chem. Ber., 105, 273 (1972)
- 51) A. Haas, U. Niemann, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.,
17, 143 (1976)
- 52) E. Amberger, A. Römer, A. Layer, J. Organomet.
Chem., 12, 417 (1968)
- 53) S. Cradock, A. Gibson, C. H. Van Dyke, Inorg.
Chem. 6, 1751 (1967)
- 54) H. J. Emeléus, A. G. Maddock, C. Reid, J. Chem.
Soc., 1941, 353
- 55) G. Fritz, D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem.,
304, 322 (1960)
- 56) B. J. Aylett, J. A. Ellis, J. Chem. Soc.,
1960, 3415
- 57) R. Schwarz, A. Pflugmacher, Ber. Dtsch. Chem.
Ges., 75, 1062 (1942)
- 58) D. Brandes, J. Organomet. Chem., 136, 25 (1977)
- 59) R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, J. Chem. Soc.,
1953, 3219
- 60) E. H. Mann, D. D. Coffman, E. L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc., 81, 3575 (1959)
- 61) E. L. Muetterties, U. S. Pat. Nr. 2729663 (1956)
- 62) C. J. Marsden, J. Fluorine Chem., 5, 423 (1975)

- 63) H. J. Emeléus, K. J. Packer, N. Welcman, J. Chem. Soc., 1962, 2529
- 64) H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, Science, 117 311 (1953)
- 65) N. N. Yarovenko, V. N. Shemanina, G. B. Gaziev Zh. Obshch. Khim., 29, 942 (1959)
- 66) M. J. Dunn, H. J. Emeléus, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 752 (1965)
- 67) J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1958, 2939
- 68) N. Welcman, H. Regev, J. Chem. Soc., 1965, 7511
- 69) H. J. Emeléus, N. Welcman, J. Chem. Soc., 1963, 1268
- 70) E. Kostiner, M. L. Reddy, D. S. Urch, A. G. Massey, J. Organomet. Chem., 15, 383 (1968)
- 71) M. L. Reddy, H. R. Wiles, A. G. Massey, Nature, 217, 740 (1968)
- 72) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzungs-
werk zur 8. Auflage, Band 9, S. 28, Verlag Chemie,
Weinheim, 1972
- 73) A. Haas, W. Klug, Angew. Chem. Intern. Edit. Engl., 5, 845 (1966)
- 74) A. Haas, W. Klug, Chem. Ber., 101, 2609 (1968)
- 75) A. J. Downs, J. Chem. Soc., 1962, 846 und 4361
- 76) A. L. Henne, T. Midgley, J. Am. Chem. Soc., 58, 884 (1936)
- 77) E. R. van Artsdalen, J. Gavis, J. Am. Chem. Soc., 74, 3196 (1952)

- 78) A. Haas, B. Koch, N. Welcman, Z. anorg. allg. Chem., 427, 114 (1976)
- 79) B. Koch, unveröffentliche Ergeb.
- 80) R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, R. F. Simmons, J. Chem. Soc., 1964, 1890
- 81) G. Fishwick, R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson, R. F. Simmons, Chem. Comm., 1965, 383
- 82) T. N. Bell, R. Berkeley, A. E. Platt, A. G. Sherwood, Can. J. Chem., 52, 3158 (1974)
- 83) L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Lloyd, C. L. Frey, K. W. Michael, J. Am. Chem. Soc. 89, 857 (1967)
- 84) L. H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, McGrawhill Book Co., Inc., New York N. Y., 1965
- 85) A. Haas, H. Willner, H. Bürger, G. Pawelke, Spektrochim. Acta, 33A, 937 (1977)
- 86) Handbook of Chem. and Phys., Chem. Rubber Comp., 50. Auflage, Cleveland 1969, F 158
- 87) W. Schlenk, J. Renning, G. Racky, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 44, 1178 (1911)
- 88) M. Gomberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 33, 3150 (1900)
- 89) H. Lankamp, W. T. Nauta, C. McLean, Tetrahedron Let., 1968, 249
- 90) Handbook of Chem. and Phys., Chem. Rubber Comp. 50. Auflage, Cleveland, 1969, F 154; F 156
- 91) A. G. MacDiarmid, Thesis, Cambridge (1955)

- 92) A. G. MacDiarmid, Quart. Rev. 10, 208 (1956)
- 93) P. Köhler, H. Licht, H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem., 433, 47 (1977)
- 94) H. A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, Chem. Ber., 103, 1101 (1970)
- 95) P. Köhler, K. Licht, H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem., 415, 31 (1975)
- 96) P. Köhler, H. Licht, H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem., 433, 35 (1977)
- 97) H. J. Campbell - Ferguson, E. A. V. Ebsworth, A. G. MacDiarmid, T. Yoshioka, J. Phys. Chem., 71, 723 (1967)
- 98) E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, J. Phys. Chem., 67, 805 (1963)
- 99) R. L. Scholl, G. E. Macid, W. K. Musker, J. Am. Chem. Soc., 94, 6367 (1972)
- 100) C. R. Ernst, L. Spialter, G. R. Buell, D. L. Wilhite, J. Am. Chem. Soc., 96, 5375 (1974)
- 101) G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jahnke, E. Lippmaa, M. Mägi, Org. Magn. Res. 5, 561 (1973)
- 102) R. Radeglia, Z. Phys. Chem., 256, 453 (1975)
- 103) R. Wolff, R. Radeglia, Z. Phys. Chem., 258, 145 (1977)
- 104) E. V. van den Berghe, G. P. Van Der Kelen, J. Organomet. Chem., 122, 329 (1976)

- 105) H. H. Jaffé, J. Phys. Chem., 58, 185 (1954)
- 106) R. Löwer, M. Vongehr, H. C. Marsmann, Chemiker-Ztg., 99, 33 (1975)
- 107) H. Spiesecke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 35, 722 (1961)
- 108) E. V. van den Berghe, G. P. Van Der Kelen, J. Organomet. Chem., 26, 207 (1971)
- 109) R. Ditchfield, M. A. Jensen, J. N. Murrell, J. Chem. Soc., 1967 A, 1674
- 110) T. Vladimiroff, E. R. Malinowski, J. Chem Phys., 46, 1838 (1967)
- 111) E. R. Malinowski, T. Vladimiroff, J. Am. Chem. Soc., 86, 3575 (1964)
- 112) M. Vongehr, H. C. Marsmann, Z. f. Naturforschung 31b, 1423 (1976)
- 113) R. K. Harris, B. J. Kimber, Org. Magn. Res., 7, 460 (1975)
- 114) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966, S. 71
- 115) D. F. Ball, M. J. Buttler, D. C. McKean, Spectrochim. Acta, 21, 451 (1965)
- 116) C. Newman, J. K. O'Loane, S. R. Polo, M. K. Wilson, J. Chem. Phys., 25, 855 (1956)
- 117) H. R. Linton, E. R. Nixon, Spectrochim. Acta, 12, 41 (1958)

- 118) W. L. Jolly, J. Am. Chem. Soc., 85, 3083 (1963)
- 119) H. Bürger, S. Biedermann, A. Ruoff,
Spectrochim. Acta, 27A, 1687 (1971)
- 120) H. Bürger, A. Ruoff, Spectrochim. Acta, 26A, 1449
(1970)
- 121) H. Bürger, J. Cichon, Spectrochim. Acta, 27A,
2191, (1971)
- 122) E. Hengge, F. Höfler, Z. f. Naturforschung, 26a,
768 (1971)
- 123) S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, A. G. Robiette,
Trans. Faraday Soc., 60, 1502 (1964)
- 124) D. H. Christensen, O. F. Nilsen, J. Mol. Spektr.,
27, 489 (1968)
- 125) D. W. Mayo, H. E. Opitz, J. S. Peake, J. Chem.
Phys., 23, 1344 (1955)
- 126) R. Fessenden, J. S. Fessenden, Chem. Rev.,
61, 361 (1961)
- 127) Hg. Schnöckel, H. Willner, Z. anorg. allg. Chem.,
408, 247 (1974)
- 128) R. A. Benkeser, H. Landesman, D. J. Foster,
J. Am. Chem. Soc., 74, 648 (1952)
- 129) N. J. Dixon, W. A. Sheppard, Trans. Faraday Soc.,
53, 282 (1957)
- 130) F. D. Rossini, D. D. Wagmen, W. H. Evans, S.
Levine, T. Jaffé, Circ. U.S. Bur. Stand. Nr.
500 (1952)

- 131) H. Breederveld, H. I. Waterman, Research, 5,
537 (1952)
- 132) C. Friedel, A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem.,
203, 244 (1880)
- 133) U. Wannagat, K. Hensen, F. Vielberg, Monatsh.
Chem., 99, 431 (1968)

Lebenslauf

Am 28. 11. 1949 wurde ich, Manfred Vongehr, als Sohn des Fabrikanten Willi Vongehr und seiner Ehefrau Paula, geb. Schriewer, in Gummersbach geboren. Von Ostern 1956 bis Ostern 1960 besuchte ich die ev. Volksschule in Derschlag, danach das Städtische Gymnasium Gummersbach. Dort legte ich im Juni 1968 die Reifeprüfung ab.

Seit dem Wintersemester 1968 studiere ich an der Ruhr-Universität Bochum, und zwar im WS 68/69 und SS 69 Mathematik und Physik und ab WS 69/70 Chemie. Im Februar 1972 legte ich dort die Diplom-Vorprüfung und im Februar 1974 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab. Mit Abgabe der Diplomarbeit im August 1975 erwarb ich mein Diplom. Seit Oktober 1975 bin ich Verwalter der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas befasse ich mich seit Februar 1976 mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

